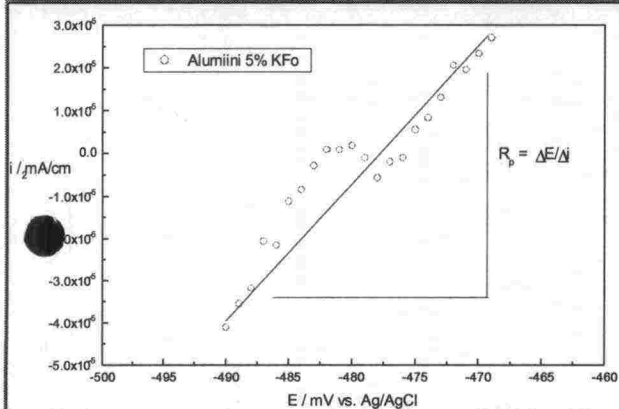


Alatyppö Ville, Aromaa Jari, Holmikari Martti

Kaliumformiaatin korroosiovaikutukset



Tiehallinnon selvityksiä 31/2008



Alatyppö Ville, Aromaa Jari, Holmikari Martti

**Kaliumformiaatin
korroosiovaikutukset**

Tiehallinnon selvityksiä 31/2008

Tiehallinto

Helsinki 2008

Kansikuvat: Ylin: ECB2008, keskellä: tuloskuvaaja, Jari Aromaa TKK, alin: Roiskeet, Olli Penttinen

Verkkojulkaisu pdf (www.tiehallinto.fi/julkaisut)

ISSN 1459-1533

ISBN 978-952-221-134-7

TIEH 3201111-v

TIEHALLINTO

Keskushallinto

Opastinsilta 12 A

PL 33

00521 HELSINKI

Puhelin 0204 22 11

Alatyyppi Ville, Aromaa Jari, Holmikäri Martti: Kaliumformiaatin korroosiovaikutukset.
Helsinki 2008. Tiehallinto, Keskushallinto. Tiehallinnon selvityksiä 31/2008, 61 s. ISSN 1459-1553, ISBN 978-952-221-134-7, TIEH 3201111-v.

Asiasanat: Korroosio, ajoneuvot, laitteet, liukkaudentorjunta
Aiheluokka: 71, 80, 96

TIIVISTELMÄ

Kaliumformiaattia (KCOOH) on käytetty kokeiluluonteisesti natriumkloridin (NaCl) ja kalsiumkloridin (CaCl_2) sijasta liukkaudentorjuntaan muutamalla pohjavesialueella tarkoituksena saada pohjavesialueiden suolahaittoja hallintaan. Kaliumformiaatti on liuosmuotoinen kirkas muurahaishapon suola (KCOOH). Aineen pH on yleisimmissä tuotteissa 9...12, minkä vuoksi työturvallisuuteen tulee kiinnittää erityistä huomiota. Tavallisesti liukkaudentorjunnassa käytetty liuos on vahvuudeltaan 50 p-%.

Tiehallinnon osarahoittamassa laajassa tutkimushankkeessa (Vaihtoehtoisten liukkaudentorjunta-aineiden kulkeutuminen pohjavedessä, MIDAS) kaliumformiaatti on osoittautunut pohjavesien kannalta lupaavaksi liukkaudentorjunta-aineeksi, ja sitä on yleisesti pidetty vähän korroosiota aiheuttavana. Kaliumformiaattituotteet sisältävät yleensä 1...5 % erilaisia lisäaineita (inhibiittejä), jotka mm. vähentävät kaliumformiaatin aiheuttamaa korroosiota. Tässä tutkimuksessa selvitettiin vain puhtaan kaliumformiaatin korroosiovaikutusta.

Lentokentillä on jo vuosikymmenen ajan käytetty vastaavaa ainetta. Käytön alusta lähtien Ilmavoimien lentokalustossa on alkanut esiintyä runsaasti korroosiota ja sähkölaitevikoja, jotka ovat aiheuttaneet turvallisuusriskejä. Lentokentiltä saadut huolestuttavat tiedot antoivat aiheen tutkia aineen korroosiovaikutuksia ajoneuvojen ja tielaitteiden tyypillisimpiin ja perinteisiin materiaaleihin.

Tutkimus jakaantui kirjallisuusselvitykseen, tie-, korroosio- ja autotekniikan alan asiantuntijoiden kokemusten keräämiseen sekä laajamittaisiin laboratoriokokeisiin TKK:n Materiaalitekniikan laitoksella.

Ajoneuvojen korirakenteissa on otettu käyttöön uusia entistä kestävämpiä metalleja. Lisäksi komposiitti- ja hybridirakenteet yleistyvät. Käytettyjen materiaalien määrä lisääntyy, jolloin myös autoteollisuudella on osittain vastuu siitä, että ajoneuvot kestävät myös uusia liukkaudentorjunta-aineita. Ajoneuvoihin asennetaan yhä enemmän erilaisia sähkölaitteita, jolloin vaarana on sähkövikojen lisääntyminen. Näin kävi Ilmavoimien lentokalustossa ja kiitotievalaistusjärjestelmässä formiaattien käyttöönoton jälkeen. Tätä seikkaa ajoneuvojen sähkölaitteiden osalta ei tässä tutkimuksessa selvitetty.

Ilmavoimien teettämässä tutkimuksessa (MATINE-tutkimushanke: "Uusien jäänsulatusaineiden vaikutus lentokonemateriaalien korroosioon", 658/2005) selvitettiin kaliumformiaatin vaikutusta lentokonemateriaaleihin, jotka eroavat merkittävästi tässä tutkimuksessa tutkituista materiaaleista. Ilmavoimien tutkimuksen mukaan mikään tutkittu kaliumformiaattituote ei sovellu kaikkien lentokonemateriaalien kanssa käytettäväksi. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että formiaatti aiheuttaa herkästi sähköliitinvikojä.

Korroosiotutkimuksissa pyrittiin selvittämään kahta asiaa: tapahtuuko korroosiota tietyissä olosuhteissa ja kuinka nopeasti korroosio etenee. Vaikutuksia haluttiin verrata nimenomaan maanteiden liukkaudentorjunnassa käytettävään natriumkloridiin. Laboratoriokokeet tehtiin tutkimustulosten luo-

tettavuuden varmistamiseksi kolmella eri menetelmällä. Laboratoriokokeissa tutkittiin kahdeksaa yleistä ajoneuvoissa käytettyä metallia sekä normaalia tiekaidetta.

Kirjallisuudesta ei juuri löytynyt tietoa kaliumformiaatin korroosiovaikutuksista ajoneuvomateriaaleihin. Laboratoriokokeiden tulokset sen sijaan osoittivat, että puhtaan kaliumformiaatin korroosiovaikutus ei eroa merkittävästi natriumkloridin vastaavasta, kun kyseessä on ajoneuvojen ja tielaitteiden perinteiset metallit. Suurin korroosiovaikutus kaliumformiaatilla oli teräkseen ja sähkösinkittyyn teräkseen. Alumiinin, kuparin ja ruostumattomaan teräksen syöpmiseen aineella oli hyvin lievä vaikutus. Vanhaan kuumasinkittyyn tiekaiteeseen aine ei juuri vaikuttanut, sillä kaiteen pinnalle oli aiemmin muodostunut suojaava kerros.

Koska kaupalliset kaliumformiaattituotteet sisältävät jonkin verran korroosioinhibiittoreita ja laboratoriossa tutkittiin puhdasta ainetta, on kaupallisten tuotteiden korroosiovaikutus todennäköisesti saatuja tuloksia pienempi. Silti molemmat aineet voivat suotuisissa oloissa aiheuttaa merkittävää ajoneuvojen oleellisten turvallisuutta ylläpitävien metallien syöpymistä, jos näitä metalliosia ei ole asianmukaisesti suojattu.

SAMMANFATTNING

Kaliumformiat (KCOOH) har använts experimentellt i stället för natriumklorid (NaCl) och kalciumklorid (CaCl_2) i vägsalter för halkbekämpning i vissa grundvattenområden i syfte att få kontroll över saltolägenheter i grundvattenområden. Kaliumformiat är ett klart salt av myrsyra (KCOOH) i vätskeform, med pH-värdet 9...12 i de vanligaste produkterna, varför man pga. arbetssäkerheten ska fästa särskild uppmärksamhet vid detta. Lösningen som oftast används för halkbekämpning har en koncentration på 50 vikt-%. Ett omfattande undersökningsprojekt (MIDAS, Vaihtoheitoisten liukkaudentorjunta-aineiden kulkeutuminen pohjavedessä; Transport av alternativa halkbekämpningsmedel i grundvattnet), som delvis finansierats av vägförvaltningen, har för grundvatten visat att kaliumformiat är ett lovande halkbekämpningsmedel, som allmänt ansetts orsaka föga korrosion. Produkter med kaliumformiat innehåller oftast 1...5 % olika additiver (inhibitorer), som bl.a. minskar den korroderande effekten av kaliumformiat. Undersökningen ifråga utredde endast den korroderande effekten av rent kaliumformiat.

På flygfält har man använt en liknande substans i redan ett tiotal år. Allt sedan begynnelsen har det uppträtt rikligt av fel i elektrisk utrustning och korrosion på flygvapnets flygmaskiner, vilket har skapat säkerhetsrisker. De oroväckande uppgifterna från flygfälten har gett anledning att undersöka de korroderande effekterna av substansen på de mest typiska och traditionella materialen i fordon och vägapparater.

Undersökningen bestod av en genomgång av känd litteratur samt insamling av erfarenheter från experter i väg-, korrosions- och bilteknik, förutom omfattande laboratorieprov hos THS, Institutionen för materialteknik.

Numera används allt hållbarare metaller i bilchassin. Dessutom har komposit- och hybridkonstruktioner blivit allt allmänare. Mängden material som används ökar varför även bilindustrin delvis bär ansvaret för att fordonen även tål nya halkbekämpningsmedel. Utöver detta installeras det allt mer olika slags el-apparater i fordonen, med större fara för fler elektriska fel. Det var vad som skedde i flygvapnets flygutrustning och belysningsystemen vid startbanorna efter att man hade tagit formiat i bruk. Den aktuella undersökningen undersökte inte dessa faktorer för el-apparater i fordon.

En undersökning (projektet MATINE: "Uusien jäänsulatusaineiden vaikutus lentokonemateriaalien korroosioon", 658/2005; Effekten av nya avfrostningsmedel på korrosion i flygmaskinsmaterial), som flygvapnet lät utföra, utredde effekten av kaliumformiat på flygmaskinsmaterial som avsevärt avviker från de material som undersökningen utredde. Flygvapnets undersökning gav för handen att ingen av de produkter med kaliumformiat som undersöktes är lämplig för användning på alla flygmaskinsmaterial. Vid utredningen kunde man också konstatera att formiat lätt skapar fel i elektriska kontakter.

Korrosionsundersökningarna syftade på att utreda två omständigheter: inträffar korrosionen under vissa förhållanden och hur snabbt sker korrosionen? Man ville i synnerhet jämföra effekterna med natriumklorid, som huvudsakligen används vid halkbekämpning på allmänna vägar. Det tilläm-

pades tre provmetoder, vilket minskade den stora variationen som normalt uppträder i resultaten. Vid laboratorieprov undersöktes åtta metaller som allmänt används i fordon, samt ett normalt vägräcke.

Litteraturen gav ingen speciell information om den korroderande effekten av kaliumformiat på särskilt fordonsmaterial. Resultaten av laboratorieproven visade däremot att den korroderande effekten av rent kaliumformiat inte väsentligen skiljer sig från den motsvarande för natriumklorid för traditionella metaller i fordon och vägapparater. Största korroderande effekten hade kaliumformiat på stål och galvaniserat stål. Substansen hade mycket liten korroderande effekt på aluminium, koppar och rostfritt stål. Substansen påverkade nästan inte alls ett gammalt galvaniserat vägräcke, då det sedan tidigare hade bildats ett skyddande skikt på räckets yta. Eftersom kommersiella produkter innehåller mindre mängder korrosionsinhibitorer, och laboratoriet undersökte rena substanser, är den korroderande effekten på kommersiella produkter sannolikt mindre än de erhållna resultaten. För vardera substansen gäller ändå att den under gynnsamma förhållanden kan orsaka betydande korrosion av metaller som är väsentliga för bevarandet av fordonssäkerheten, om dessa metalleder inte har skyddats på vederbörlig sätt.

Alatyyppö Ville, Aromaa Jari, Holmikäri Martti: Kaliumformiaatin korroosiovaikutukset (Corrosive effects of potassium formiate) Helsinki 2008. Finnish Road Administration, Central Administration. Finnra reports, 31/2008. 61 p. ISSN 1459-1553, ISBN 978-952-221-134-7, TIEH 3201111-v.

SUMMARY

Potassium formiate (KCOOH) has been experimentally used for de-icing treatment in a few groundwater areas instead of the de-icing salts sodium chloride (NaCl) and calcium chloride (CaCl_2). The intention is to control the salt hazards of groundwater areas. Potassium formiate is a clear salt of formic acid (KCOOH) in solution form with a pH of 9...12 in the most common products and, therefore, particular attention shall be focused on work safety. The concentration of the solution used in de-icing is usually 50 weight percent. In an extensive research project (MIDAS, Vaihtoehtoisten liukkauden-torjunta-aineiden kulkeutuminen pohjavedessä, Migration of Alternative De-icing Chemicals in Aquifers) part-financed by the Finnish Road Administration, potassium formiate with regard to groundwater proved to be a promising de-icing chemical generally considered to cause little corrosion. Potassium formiate products usually contain 1...5 % various additives (inhibitors) that e.g. reduce the corrosive effect of potassium formiate. This research only clarified the corrosive effect of pure potassium formiate.

Airfields have already for a decade used a corresponding chemical. Ever since starting the use abundant corrosion and faults in electrical equipment have started to emerge in the flight equipment of the Finnish Air Force thus causing safety risks. Alarming information received from the airfields provided the premise to study the corrosive effects of the chemical on the most typical and conventional materials of vehicles and road equipment.

The research was divided into a literature study and gathering of experiences of experts in the fields of road, corrosion and car technology and wide-scale laboratory tests in the Department of Materials Science and Engineering of the Helsinki University of Technology.

Increasingly durable new metals have been adopted in the monocoque structures of vehicles. In addition, composite and hybrid construction are becoming more common. The number of materials used is increasing whereby also the car industry is partly accountable for vehicles also enduring new de-icing agents. In addition, an increasing number of different electrical devices are installed in vehicles whereby the risk of increasing electrical faults is apparent. This is what happened in the Finnish Air Force flight equipment and runway lightning system after taking formiates into use. This study did not clarify this aspect as regards the electrical equipment of vehicles.

The study commissioned by the Finnish Air Force (MATINE Research Project: Uusien jäänsulatusaineiden vaikutus lentokonemateriaalien korroosioon", 658/2005, "Influence of new de-icers on the corrosion of aircraft materials", 658/2005) clarified the impact of potassium formiate on aircraft materials which differ markedly from the materials investigated in this study. According to the Finnish Air Force study no investigated potassium formiate product is applicable to be used with all aircraft materials. In addition, it was observed in the study that formiate is sensitive to cause electrical connector faults.

The corrosion studies strived to clarify two aspects: does corrosion occur in certain conditions and how fast does corrosion take place? The desire was

to compare the impacts particularly with sodium chloride that is mainly used for de-icing public roads. There were three test methods which reduced the large variation normally occurring in the results. Laboratory tests studied eight common metals used in vehicles and a normal guardrail.

In literature information could barely be found about the corrosive effects of potassium formate, in particular, on vehicle materials. The results of laboratory tests, instead, showed that the corrosive effect of pure potassium formate does not markedly differ from the corresponding effect of sodium chloride when the conventional metals of vehicles and road equipment are concerned. Potassium formate had its largest corrosive effect on steel and zinc electroplated steel. The chemical had a very mild impact on the corrosion of aluminium, copper and stainless steels. The chemical had hardly any impact on an old hot galvanised guardrail since a protecting layer had formed earlier on the rail surface. Because commercial products contain some amount of corrosion inhibitors and pure substance was studied in the laboratory, the corrosive effect of commercial products is likely to be smaller compared to the achieved results. However, both substances may in favourable conditions cause significant corrosion of essential metals maintaining the safety of vehicles if these metal parts have not been appropriately protected.

RÉSUMÉ

Le chlorure de sodium (NaCl) et le chlorure de calcium (CaCl₂) ont été remplacés, d'une manière expérimentale, par le formiate de potassium (KCOOH) dans le déverglage dans certaines zones de captage des eaux afin de maîtriser les inconvénients causés par les sels. Le formiate de potassium est un sel de l'acide formique (KCOOH) en solution claire dont le pH varie de 9 à 12 dans les produits les plus répandus, ce qui fait qu'une attention particulière doit être portée à la sécurité au travail. La solution normalement employée pour le déverglage a une densité de 50 p-%. Dans le projet de recherche étendu partiellement financé par l'Administration routière finlandaise (Tiehallinto) (Propagation des produits de déverglage de substitution dans les zones de captage des eaux, MIDAS), le formiate de potassium s'est avéré être, en ce qui concerne les zones de captage des eaux, un produit de déverglage prometteur qui est généralement considéré comme provoquant peu de corrosion. Les produits de formiate de potassium contiennent en général de 1 à 5 % de différents additifs (inhibiteurs) qui diminuent entre autres l'effet corrosif du formiate de potassium. Cette étude avait pour objet d'examiner uniquement l'effet corrosif du formiate de potassium à l'état pur.

Une substance analogue est utilisée depuis des décennies dans les aéroports. Depuis le début de son emploi, le matériel volant des Forces aériennes a subi beaucoup de corrosion et un grand nombre de défauts dans les dispositifs électriques qui ont provoqués des risques pour la sécurité. Des informations inquiétantes obtenues des aéroports ont donné lieu à un examen des effets corrosifs de cette substance sur les matériaux les plus typiques et les plus traditionnels des véhicules et des équipements routiers.

Cette étude a compris une étude de la littérature et une collecte des expériences des experts des domaines de la route, de la corrosion et de la technique automobile ainsi que d'importants essais en laboratoire dans l'institut de technique des matériaux de l'Université de Technologie de Helsinki TKK.

De nouveaux métaux plus résistants sont employés actuellement dans les structures de carrosserie des véhicules. Les structures composites et hybrides se développent également. L'emploi de matériaux usés croît, ce qui rend également l'industrie automobile partiellement responsable de la résistance des véhicules aux nouveaux produits de déverglage. Un nombre de plus en plus grand de divers dispositifs électriques sont aussi utilisés dans les véhicules, ce qui fait que le risque de défauts électriques augmente. C'est ce qui était arrivé au matériel volant des Forces aériennes et au système d'éclairage des pistes de décollage après l'adoption des formiates. Ce facteur concernant les dispositifs électriques des véhicules n'a pas été examiné dans cette étude.

L'étude commandée par les Forces aériennes (projet de recherche MATINE : "Effet des nouveaux produits de déverglage sur la corrosion des matériaux utilisés sur les avions", 658/2005) avait pour objet d'examiner l'effet du formiate de potassium sur les matériaux utilisés sur les avions qui diffèrent radicalement de ceux examinés dans cette étude. Selon l'étude des Forces aériennes, aucun des produits de formiate de potassium examinés ne convient à l'usage avec tous les matériaux employés pour les avions. Il a été, de

plus, observé dans cette étude que le formiate provoquait facilement des défauts dans les raccords électriques.

L'objectif des études relatives à la corrosion était de trouver la réponse à deux questions : la corrosion apparaît-elle dans certaines circonstances et quelle est la rapidité de la corrosion ? On désirait comparer les effets notamment à ceux du chlorure de sodium qui est principalement utilisé dans le déverglaçage des routes publiques. Il y a eu trois méthodes d'essai, ce qui a permis de diminuer la grande variation normalement présente dans les résultats. Huit métaux généralement employés pour les véhicules et une balustrade routière normale ont été testés dans les essais en laboratoire.

Il y avait peu de renseignements dans la littérature sur les effets corrosifs du formiate de potassium sur les matériaux utilisés pour les véhicules. Les résultats des essais en laboratoire ont par contre montré que l'effet corrosif du formiate de potassium pur ne diffère pas radicalement de celui du chlorure de sodium lorsqu'il s'agit des métaux traditionnels des véhicules et des installations routières. L'effet corrosif du formiate de potassium était le plus grand sur l'acier et l'acier électrolytiquement galvanisé. Cette substance n'avait qu'un effet léger sur la corrosion de l'aluminium, du cuivre et de l'acier inoxydable. Elle n'avait presque aucun effet sur l'ancienne balustrade routière galvanisée à chaud, car une couche protectrice s'était formée auparavant sur la surface de la balustrade. Etant donné que les produits commerciaux contiennent une certaine quantité d'inhibiteurs de corrosion et que la substance à l'état pur a été examinée en laboratoire, l'effet corrosif des produits commerciaux est probablement inférieur à celui obtenu dans les essais. Les deux substances peuvent toutefois produire, dans des circonstances favorables, une corrosion considérable des métaux qui garantissent la sécurité des véhicules si ces pièces en métal n'ont pas été protégées d'une manière appropriée.

ESIPUHE

Tämän tutkimuksen ovat tehneet Tiehallinnolle DI Ville Alatyppö (projektipäällikkö, WSP Finland Oy:ssä 31.7.2008 asti), TkT Jari Aromaa (Teknillisen korkeakoulun korroosio- ja materiaalikemian laboratorio) sekä DI Martti Holmikäri (Työtehoseuran Koriakatemia).

Työtä on ohjannut ohjausryhmä, johon ovat tutkimusryhmän lisäksi kuuluneet Heikki Lappalainen (puheenjohtaja), Tuovi Päiviö-Leppänen, Anne Leppänen sekä Olli Penttinen Tiehallinnosta.

Helsingissä joulukuussa 2008,

Tiehallinto
Asiantuntijapalvelut

Sisältö

1	JOHDANTO	15
1.1	Tutkimuksen tausta ja hyödyntäminen	15
1.2	Tavoitteet ja työn rakenne	15
1.3	Työn rajauksia	16
2	KALIUMFORMIAATIN KEMIALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET	16
3	KORROOSION TEORIAA	18
4	AJONEUVOJEN JA TIELAITTEIDEN ALTISTUVAT MATERIAALIT JA KORROOSIOHERKKYYS	23
4.1	Ajoneuvot	23
4.2	Tielaitteet	27
5	NATRIUMKLORIDIN KORROOSIOVAIKUTUKSET ERI METALLEIHIN	28
5.1	Teräs	28
5.2	Sinkki	28
5.3	Alumiini	28
5.4	Ruostumattomat teräkset	28
6	KALIUMFORMIAATIN KORROOSIOVAIKUTUKSET KIRJALLISUUSTUTKIMUKSEN PERUSTEELLA	29
6.1	Yleistä	29
6.2	Aineen metallikorroosiosta yleisesti	29
6.3	Lentokoneissa ja lentokentillä havaittuja kaliumformiaatista aiheutuneita korroosio-ongelmia	30
6.4	Uusien tuotteiden soveltuvuuden arvioinnin aiempia tuloksia	32
6.5	Kaliumformiaatin vaikutus sinkittyihin tielaitteisiin.	35
6.6	Kaliumformaatin vaikutus betoniin ja siltarakenteisiin	36
7	LABORATORIOKOKKEET	39
7.1	Yleistä	39
7.2	Tutkimusmenetelmät	40
7.2.1	Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia	41
7.2.2	Lineaarinen polarisaatio	42
7.2.3	Tafelin menetelmä	43
7.3	Koemateriaalit	44
7.4	Koeympäristöt	44
7.5	Koelaitteisto	45
7.6	Tulokset	47
7.6.1	Korroosiopotentiaalit	47
7.6.2	Korroosionopeudet	49

7.7 Tulosten käytännön merkittävyys	<u>53</u>
8 PÄÄTELMÄT	<u>55</u>
LÄHDEVIITTEET	<u>58</u>

1 JOHDANTO

1.1 Tutkimuksen tausta ja hyödyntäminen

Kaliumformiaattia (KCOOH) on käytetty kokeiluluonteisesti tiesuolojen natriumkloridin (NaCl) ja kalsiumkloridin (CaCl_2) sijasta liukkaudentorjuntaan muutamalla pohjavesialueella tarkoituksena saada pohjavesialueiden suolahaittoja hallintaan. Tiehallinnon ja yhteistyökumppaneiden laajassa tutkimuksessa (MIDAS, Vaihtoehtoisten liukkaudentorjunta-aineiden kulkeutuminen pohjavedessä) kaliumformiaatti on osoittautunut pohjavesien kannalta lupaavaksi liukkaudentorjunta-aineeksi.

Tieviranomaisella on oltava riittävät tiedot liukkaudentorjunta-aineiden sivuvaikutuksista. Kaliumformiaatin korroosiovaikutukset autoihin ja tieympäristön metallisiin verrattuna kloridipohjaisiin liukkaudentorjunta-aineisiin on selvitettävä riittävällä tarkkuudella ennen kuin aine voidaan ottaa laajemmin käyttöön pohjavesialueilla ja muissa mahdollisissa erityiskohteissa.

Kokemuseräistä ja pienimuotoiseen tutkimukseen perustuvaa tietoa on jo aiemmin jonkin verran olemassa. Ilmavoimilta saadun tiedon mukaan formiaatit ja asetaatit aiheuttavat korroosio-ongelmia nimenomaan kadmioiduissa ja sinkityissä osissa. Vielä herkempiä näille aineille ovat magnesiumosat, mutta niitä ei ole kovin paljon käytössä ajoneuvoissa eikä varsinkaan tielaitteissa. Tiehallinnon teettämässä 6 kk kestäneessä rasituskokeessa kaliumformiaatin vaikutus betoniterästankoihin todettiin vähäiseksi 5%, 10% ja 50% KCOOH -liuoksilla. Edellä mainittujen vaikutusten lisäksi Ilmavoimat ovat tutkimuksissaan havainneet kaliumformiaatin vaikuttavan sähköliittimien toimintaan.

1.2 Tavoitteet ja työn rakenne

Työn tavoitteena oli selvittää kaliumformiaatin korroosiovaikutukset autoihin ja tieympäristön metallirakenteisiin, kuten siltojen metallisiin, verrattuna kloridipohjaisiin liukkaudentorjunta-aineisiin.

Työssä selvitettiin olemassa olevan tutkimustiedon (esim. Ilma-voimat, Tiehallinto, muut) pohjalta ja käyttäen alan asiantuntijapohjaista (korroosio, kemia, metallurgia, autoala, jne.) teoretietoa sekä tutkittiin laboratoriokokein kaliumformiaatin korroosiovaikutuksia. Päälinjaisina kysymyksinä työtä tehdessä olivat:

- Onko autojen korissa, jarruissa, sähkölaitteissa, ripustuksissa pakoputkistossa, jäähdytysjärjestelmässä jne. ja tieympäristön metallirakenteissa sellaisia osia, että merkittäviä korroosiovaikutuksia voisi syntyä. Näitä korroosiovaikutuksia verrataan natrium- ja kalsiumkloridin aiheuttamiin.
- Millainen altistus saa aikaan mahdollisen korroosion? Vaaditaanko jatkuvaa altistusta, vai riittääkö harvoin toistuva hetkellinen rasitus aikaansaamaan merkittäviä vaurioita?

Tutkimuksen tulosten perusteella arvioidaan tarvetta rajata tai mahdollisuutta edistää kaliumformiaatin käyttöä erityiskohteiden liukkaudentorjunnassa. Tärkein kysymys kaliumformiaatin käytön jatkamisen kannalta onkin, onko aine korroosionäkökulmasta hyväksyttävä verrattuna perinteisiin tiesuoloihin?

1.3 Työn rajauksia

Kaliumformiaatti on liuosmuotoinen, kirkas liukkaudentorjunta-aine. Kaliumformiaattipohjaiset tuotteet sisältävät aina noin 1-5 % korroosioinhibiittoreita, jotka pienentävät korroosivaikutusta. Nämä inhibiittorit ja niiden määrät vaihtelevat eri tuottajien välillä. Inhibiittorien vaikutuksista ei ole luotettavaa tietoa saatavilla.

Koska kaliumformiaattia markkinoi noin kymmenkunta eri yritystä ja eri tuotteita on muutamia kymmeniä, selvitetään tässä työssä ensisijaisesti inhibiittoreista puhtaan kaliumformiaatin korroosivaikutuksia. Käytettävä kaliumformiaattituote voi vaihdella kilpailuttamisen vuoksi.

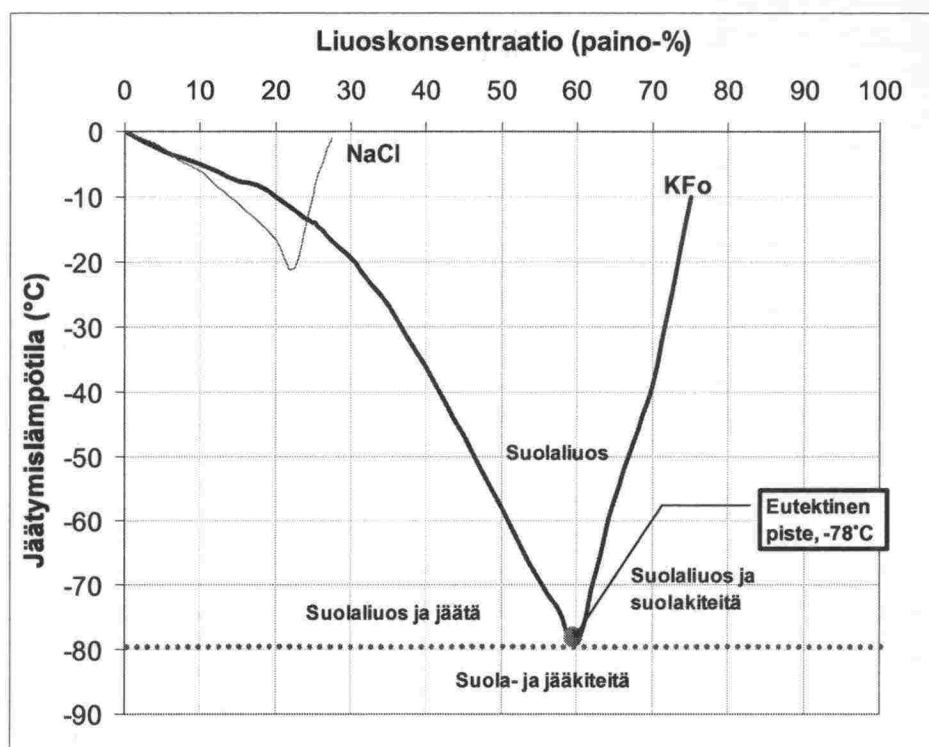
Tässä työssä tutkitaan puhtaan kaliumformiaatin korroosivaikutuksia, joten saadut korroosionopeudet suurempia kuin sellaisen kaliumformiaattituotteen, joka sisältää korroosiota vähentäviä lisäaineita (inhibiittejä). Tämän rajauksen tarkoituksena on selvittää pahin mahdollinen vaikutus.

Työssä täytyy ottaa huomioon myös kaliumformiaatin ja kloridipitoisten aineiden yhteisvaikutus, koska kaliumformiaattia käytetään vain erityisalueilla ja muilla alueilla on käytössä lähinnä natriumkloridi. Tiestöllä liikkuva ajoneuvo altistuu siis pääasiallisesti natriumkloridille mutta myös vähäisessä määrin kaliumformiaatille.

2 KALIUMFORMIAATIN KEMIALLISET JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

Formiaatteja käytetään liukkaudentorjuntaan lähinnä lentoasemilla, koska ne syövyttävät metalleja ja betonia vähemmän kuin kloridit. Kaliumformiaatti (KCOOH) on puhdas, väritön ja hajuton. Kaliumformiaatin 50 p-% liuoksen jäätymispiste on noin -58 °C ja se liukenee veteen täydellisesti. Muita markkinoilla olevia formiaattipohjaisia liukkaudentorjunta-aineita ovat mm. natriumformiaatti ja kalsiumformiaatti. [Hellstén, 2001]

Kaliumformiaatti on muurahaishapon (HCOOH) kaliumsuola. Sen valmistukseen käytetään muurahaishappoa ja kaliumhydroksidia. Formiaatit ovat yksinkertaisia orgaanisia hiiliyhdisteitä. Kaliumformiaatti dissosioituu vedessä yhdenarvoiseksi K^+ ja $HCOO^-$ -ioniksi. [Hellstén, 2001]



Kuva 1: Kaliumformiaatin (KCOOH) ja natriumkloridin (NaCl) faasidiagrammit. KCOOH :n eutektinen piste on noin 60 p-% ja -78°C . Jäätymiskäyrä on eutektisen pisteen vasemmalla puolella ja sen yläpuolella esiintyy pelkkää suolaliuosta ja alapuolella jäätä sekä suolaliuosta. Kuvasta havaitaan, että NaCl on KCOOH :ta tehokkaampi sulattamaan jäätä aina sen eutektiseen pisteeseen asti, eli noin 23 p-% ja 21°C . Käytännössä NaCl :n alin käyttölämpötila on noin -7°C ja KCOOH :n noin -15°C . [Alatyppö, 2004]

Kaliumformiaatti on hygroskooppinen kuten kalsiumkloridi, mikä tarkoittaa sitä, että metalleille kertynyt kaliumformiaattikerrostuma pitää pinnan pidempään kosteana, jolloin syöpymisilmiö jatkuu pidempään verrattuna esimerkiksi natriumkloridiin, joka ei ole hygroskooppinen.

Kaliumformiaatti ja natriumkloridi johtavat erittäin hyvin sähköä. Kaliumformiaatin 1 p-% liuoksen sähkönjohtavuus on noin $9000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja natriumkloridin $17600 \mu\text{S}/\text{cm}$. Urealla se on vastaavassa konsentraatiossa vain $18 \mu\text{S}/\text{cm}$. Täten kaliumformiaatin sähkönjohtavuus on yli 500-kertainen ureaan verrattuna. Hyvä sähkönjohtavuus aiheuttaa galvaanista korroosiota ja sähköliittimien ruostumista ja oikosulkuja.

Kaliumformiaatti on erittäin emäksinen aine; sen pH on normaalisti välillä 11...14. Kaliumformiaattituotteiden pH on puhdasta ainetta alhaisempi; noin 9...12. Käyttöturvatieotteessa [Kemira, 2003] esitetään, että on varottava aineen suoraa kosketusta galvanoitujen pintojen ja alumiinin kanssa. Tästä syystä aineen varastointisäiliön materiaali täytyy olla sellainen, ettei aine sitä vaurioita.

Käsiteltäessä kaliumformiaattia tulee suojautua asianmukaisesti. Kemiran valmistaman tuotteen (Freezium) käyttöturvatieotteessa on esitetty, että on varottava aineen joutumista iholle tai vaatteisiin. Suojapukua, käsineitä ja

tiivitä suojalaseja on käytettävä. Lisäksi tuulettamattomassa tilassa on käytävä hengityssuojainta. [Kemira, 2003]

Eri tuotteiden käyttöturvallisuustiedotteessa on esitetty myös paljon käytännön kannalta hyödyllistä tietoa, jota tässä raportissa ei esitetä. Tiedote sisältää tietoa mm. aineen ekotoksisuudesta.

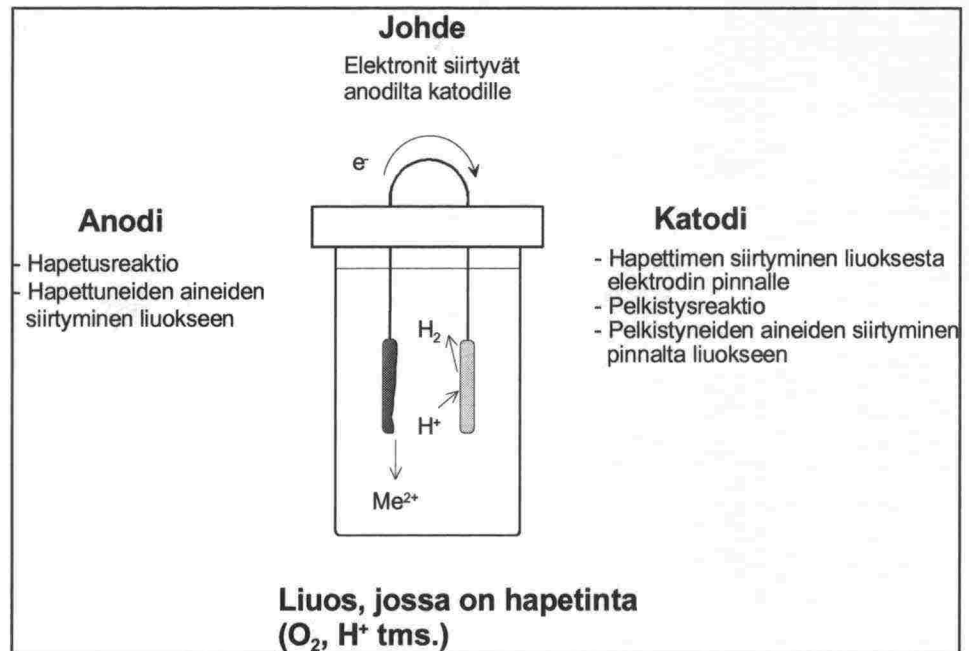
3 KORROOSION TEORIAA

Sanaa korrosio käytetään nykyisin kuvaamaan kaikkien rakennemateriaalien kemiallista tai sähkökemiallista tuhoutumista ympäristön vaikutuksesta. Seuraavassa rajoitetaan pääasiassa metallien tavanomaisimpien korrosioilmiöiden tarkasteluun märkäkorrosiotapauksissa. Tällöin kyseessä on metallien erilaisissa vesiliuoksissa tapahtuva syöpyminen sähkökemiallisella mekanismilla.

Metallien sähkökemiallisen korroosion yhtenä välttämättömänä edellytyksenä on elektrolyytti eli sähköä johtava liuos. Tavallisimmin se on vesi, joka sisältää liuenneita kaasuja, erilaisia sähköisesti varattuja liuenneiden suolojen ioneja tai kolloidaalisia partikkeleita. Suurin osa korrosioilmiöistä tapahtuu vesiliuosten läsnä ollessa. Veden jäätyessä korrosio käytännössä loppuu. Nykyinen korrosioteorian perustuu sekapotentialiteoriaan ja suojaavien reaktiotuotekerrosten muodostumiseen eli passivoitumiseen.

Materiaalien korroosionkestävyys perustuu joko niiden jalouteen tai kykyyn muodostaa suojaavia reaktiotuotekerroksia. Jalot metallit, kuten kulta, eivät syövy, koska ympäristöllä ei ole riittävää hapetuskykyä korrosioreaktioiden käynnistämiseen. Useiden metallien käyttö syövyttävässä ympäristössä perustuu niiden pinnalle muodostuvaan suojaavaan reaktiotuotekerrokseen. Jos reaktiotuotekerros on huokoinen ja pysyy huonosti kiinni metallin pinnalla, se ei suojaa metallia syöymiseltä. Veteen upotetun raudan tai teräksen pinnalle muodostunut ruoste on tällainen kerros. Passivoituvat metallit, kuten ruostumattomat teräkset ja alumiini, alkavat kyllä syöpyä, mutta ne muodostavat pinnalleen suojaavan reaktiotuotekerroksen. Tätä ilmiötä kutsutaan passivoitumiseksi. Passivoitumisessa muodostuvat reaktiotuotekerrokset muodostavat esteen metallin ja syövyttävän ympäristön välille estäen korrosioreaktioiden jatkumisen.

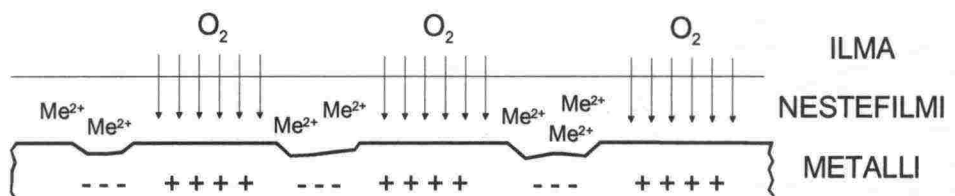
Sekapotentialiteorian avulla voidaan selvittää korrosiota ajava voima ja passivoitumisen avulla korrosiota hidastavat tekijät. Korrosio on sähkökemiallinen ilmiö, joka perustuu metallin pinnalla tapahtuviin hapettumis- ja pelkistymisreaktioihin. Näihin reaktioihin liittyy aina varauksensiirtoa metallin ja liuoksen välillä. Sähkökemiallisten korrosioilmiöiden kuvaamiseksi on usein käytetty korrosiokennoa, joka pelkistää korrosioilmiöt muutamaa perustekijää, kuva 2.



Kuva 2: Korroosiokenno, jossa liuoksessa olevan hapettavan aineen käynnistämät sähkökemialliset reaktiot johtavat metallin syöpmiseen.

Korroosiokennossa tapahtuu aina vähintään yksi anodinen reaktio ja yksi katodinen reaktio. Jokin liuoksessa oleva hapetin, kuten esimerkiksi liuenut happi, käynnistää katodisen reaktion, johon tarvittavat elektronit otetaan anodisesta metallin liukenemisreaktiosta. Koska korroosiokennossa anodisten ja katodisten reaktioiden kuluttamat virrat ovat yhtä suuria, syöpyvä metalli asettuu reaktioiden seurauksena potentiaaliin, joka on metallin ja katodireaktion teoreettisten tasapainopotentiaalien välillä. Tätä korroosiokennon käyttäytymistä kuvaa sekapotentialiteoria. Sekapotentialiteorian mukaan mitä suurempi on katodireaktion nopeus, sitä suurempi on myös metallin korroosionopeus. Esimerkiksi liuenneen hapen pitoisuuden kasvaessa katodireaktio nopeutuu ja korroosio voimistuu.

Ilmastollisessa korroosiossa vedessä tapahtuvassa korroosiossa perusreaktiot ovat samat. Korroosioilmiöiden periaatekuva atmosfäärisestä korroosios-
ta on esitetty kuvassa 3. Metallin pinnalla on ohut nestefilmi, joka mahdollistaa sähkökemialliset reaktiot. Happi kulkeutuu ilmasta nestefilmin läpi metallin pinnalle ja pelkistyy. Hapen pelkistymisreaktio vaatii elektroneja, jotka tuotetaan metallin liukenemisreaktioissa.



Kuva 3: Periaatekuva ilmastollisen korroosion mekanismista, jossa korroosiota aiheuttavat sähkökemialliset reaktiot tapahtuvat ohuessa nestefilmissä.

Sähkökemialliset reaktiot metallin pinnalle muodostuvassa nestefilmissä voivat olla hyvin nopeita, joten tavanomaisten käyttömetallien korroosionkestävyys riippuu siitä kuinka hyvin niiden pinnalle muodostuu suojaava reaktiotuotekerros. Ilmastollisessa korroosiossa pinnalle muodostuvan nestefilmin paksuus vaihtelee välillä 10 µm...1 mm. Ilmastollisen korroosion mekanismi riippuu tiivistyneen kosteusfilmin paksuudesta. Mekanismit ovat [Tomashov, 1964]:

- $x < 10$ nm, kuiva korroosio (dry atmospheric corrosion)
- $10 \text{ nm} < x < 1 \text{ µm}$, kostea ilmastollinen korroosio (moist atmospheric corrosion)
- $1 \text{ µm} < x < 1 \text{ mm}$, märkä ilmastollinen korroosio (wet atmospheric corrosion)
- $x > 1 \text{ mm}$, upotusrasitus (complete immersion)

Korroosionopeuden maksimi on muutaman mikrometrin vesifilmin paksuudella.

Ympäristöolosuhteet vaikuttavat ratkaisevasti korroosion todennäköisyyteen ja nopeuteen, joten ensimmäinen tehtävä korroosiotutkimuksissa on selvittää ympäristön syövyttävyyteen vaikuttavat tekijät, kuten happamuus, redox-potentiaali, lämpötila sekä eri ionien pitoisuudet. Mitä korkeampi on liuoksen redox-potentiaali, sitä voimakkaammin se pyrkii hapettamaan kanssaan kosketuksissa olevia materiaaleja. Happamuus vaikuttaa voimakkaasti suojaavien reaktiotuotekerrosten muodostumiseen. Useimmilla metalleilla suojaavia reaktiotuotekerroksia ei muodostu hyvin happamissa ja hyvin emäksisissä liuoksissa. Lämpötilan nousu kasvattaa yleensä reaktioiden nopeuksia. Sähkökemiallisille korroosioreaktioille yleensä 10 °C lämpötilan nousu kaksinkertaistaa reaktionopeuden. Liuenneilla suoloilla on vaikutusta suojaavien reaktiotuotekerrosten muodostumiseen ja ne vaikuttavat myös passivoituvien metallien paikallisen korroosion esiintymiseen.

Korroosiota esiintyy useassa eri muodossa. Tällöin erotetaan toisistaan yleinen korroosio ja paikallinen korroosio. Eräisiin paikallisen korroosion esiintymismuotoihin liittyy myös mekaaninen rasitus. Korroosionmuodoista ei ole olemassa yleisesti hyväksyttyä ja yleispätevää listaa. Yleisessä korroosiossa sähkökemialliset reaktiot tapahtuvat koko metallin pinnalla, vaikka korroosionopeudessa olisikin vaihteluita. Paikallinen korroosio on keskittynyt vain pienelle alueelle. Se on yleistä korroosiota vaarallisempaa ja aiheuttaa usein odottamattomia vaurioita. Paikallinen korroosio jaetaan edelleen makroskooppisiin ja mikroskooppisiin muotoihin sen perusteella, voiko vauriot erottaa paljaalla silmällä. Korroosionmuotoja voidaan tarkastella myös mekaanisten tekijöiden ja korroosion yhteisvaikutuksen pohjalta. Taulukossa 1 on esitetty Fontana & Greenen 1960-luvulla laatima korroosionmuotojen luettelo, "the eight forms of corrosion".

Kuvassa 4 on esitetty kaavamaisesti joitakin korroosionmuotoja. Yleinen korroosio on tavallisin korroosiotyyppi. Yleinen korroosio on tyypillinen korroosion muoto suojaamattomilla metallipinnoilla. Yleisen korroosion erikoistapaus on tasainen korroosio, jossa materiaali syöpyy näennäisesti samalla nopeudella koko pinnaltaan.. Koska yleisessä korroosiossa metalli syöpyy koko pinnaltaan ja yleensä vielä tasaisella nopeudella, tämä korroosionmuoto ei ole erityisen hankala ratkaistava. Ainesvahvuuksiin lisätään korroosiovara, joka saakin syöpyä pois, ilman että rakenteen toiminta kärsii. Korroosionopeus

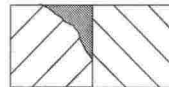
ilmoitetaan painohäviönä pinta-alayksikköä kohti tiettynä ajanjaksona tai keskimääräisenä syöpymisnopeutena. Taulukoidut korroosionopeudet kuvaavat tavallisesti yleisen korroosion nopeutta.

Taulukko 1: Korroosion kahdeksan päätyyppiä.

General corrosion, uniform corrosion	Yleinen korroosio, tasainen korroosio
galvanic corrosion bimetallic corrosion	galvaaninen korroosio, bimetallikorroosio
pitting corrosion	pistekorroosio
crevice corrosion	rakokorroosio
selective corrosion	valikoiva korroosio
intergranular corrosion	raerajakorroosio
erosion corrosion	eroosiokorroosio
stress corrosion (cracking)	jännityskorroosio(murtuma)



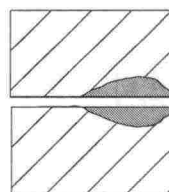
Yleinen korroosio,
koko pinta syöpyy
samalla nopeudella.



Galvaaninen korroosio,
korroosiovaurio keskittyy
epäjalompaan metalliin
liitoskohdan lähelle.



Pistekorroosio,
passiivifilmissä on
heikkoja kohtia.



Rakokorroosio,
raon sisällä on muuta
ympäristöä ankarammat
olosuhteet.



Jännityskorroosiomurtuma,
Yleensä haaroittunut metallin
sisäinen murtuma, joka
aiheutuu samanaikaisesta
korroosiosta ja vetojännityksestä.

Kuva 4: Auton rakenteissa esiintyviä tavallisimpia korroosimuotoja.

Korroosimuotoa, jossa kaksi eri metallia koskettaa toisiinsa kutsutaan galvaaniseksi korroosioksi. Nykyinen, standardin mukainen termi on bimetallinen korroosio. Tässä korroosimuodossa epäjalomman metallin korroosionopeus kiihtyy liitoskohdan läheisyydessä. Galvaanisen korroosion todennäköisyyttä voidaan arvioida ns. galvaanisella sarjalla. Mitä suurempi on kahden metallin potentiaaliero kyseisessä sarjassa, sitä voimakkaampaa korroosio voi olla. Galvaaniseen korroosioon vaikuttaa voimakkaasti metallien pinta-alasuhte. Jos epäjalomman metallin pinta-ala on pieni verrattuna jalompaan, sen korroosionopeus kasvaa entisestään.

Piste- ja rakokorroosio ovat tyypillisesti ruostumattomien terästen ongelmia. Pistekorroosio aiheuttaa pistemäisiä erimuotoisia kuoppia, jotka etenevät metallin pinnalta sen sisälle. Rakokorroosio tapahtuu syöpyvän metallin pinnan ja toisen metallisen tai epämetallisen materiaalin pinnan muodostamassa kapeassa raossa tai sen välittömässä läheisyydessä. Kaikki liitokset ovat rakokorroosiolle mahdollisia esiintymispaikkoja. Pistekorroosion syynä ovat metallin pinnassa olevat virheet, jotka aiheuttavat suojaavaan kerrokseen paikallisia heikkoja kohtia. Rakokorroosion syynä taas on liuoksen väkevöityminen raon sisällä. Saostumakorroosio, joka tapahtuu korroosiotuotteiden tai muiden saostumien alla tai välittömässä läheisyydessä, vastaa mekanismiltaan rakokorroosiota. Piste- ja rakokorroosion estämiseksi on huolehdittava siitä, että liuos ei pääse väkevöitymään liaksi tai on valittava riittävän kestävä materiaali.

Vaikka korroosion edellytykset ovatkin olemassa, se ei tarkoita sitä, että korroosio alkaisi aiheuttaa ongelmia. Korroosioreaktioiden nopeudesta riippuu, onko korroosio haitallisen voimakasta vai siedettävissä. Käsite "korroosionkestävyys" on standardissa EN ISO 8044 määritelty metallin kykynä toimia tietyssä rakenteen ja ympäristön muodostamassa korroosiojärjestelmässä.

Yleiselle korroosiolle ja galvaaniselle korroosiolle voidaan suhteellisen luotettavasti mitata korroosionopeus ja arvioida liuosmuuttujien merkitystä korroosionopeuteen. Näissä korroosiomuodoissa hapetin kulkeutuu suhteellisen tasaisesti koko pinnalle. Lähes kaikki paikallisen korroosion muodot ovat passivoituvien metallien ongelmia, joissa korroosio keskittyy pienelle alueelle pintaa. Korroosiovirran mittaaminen ei ole luotettava menetelmä korroosionopeuden arvioimiseksi, koska todellista reagoivaa pinta-alaa ei tiedetä. Paikalliselle korroosiolle mitataan jollakin menetelmällä korroosiokäyttäytyminen ja tulokset tulkitaan käyttäen periaatetta: Kestää / Ei kestä. Tulosten tulkinnassa on tiedettävä, miten eri tekijät vaikuttavat tutkittavaan korroosionmuotoon. Paikalliselle korroosiolle voidaan arvioida korroosion todennäköisyyttä, mutta tulosten tulkinnassa on hallittava korroosiomekanismi, liuosmuuttujien vaikutus jne.

Ilmastollinen korroosio tarkoittaa korroosiota, jossa korroosioympäristönä on maapallon ilmakehä luonnollisessa lämpötilassa. Korroosion edellytys on se, että metallin pinnalle pääsee kondensoitumaan ohut nestefilmi. Ilmastollisen korroosion nopeuteen ulkoilmassa vaikuttavat märkänäoloaika sekä kloridija rikkilaskeumat metallin pinnalle. Korroosioympäristöjä kuvataan usein termeillä maaseutu-, kaupunki-, teollisuus- ja meri-ilmastot ja termeillä viitataan ilman sisältämiin epäpuhtauksiin. Erilaisten korroosioympäristöjen luokittelua varten on kehitetty standardeja, joissa tarkastellaan korroosion voimakkuutta käyttäen esimerkiksi märkänäoloajalle, kloridikertymälle ja rikkikertymälle tiettyjä vaihteluvälejä. Ympäristöstä tehtyjen analyysien perusteella voidaan sitten arvioida korroosionopeutta. Ympäristön luokittelua varten on olemassa esimerkiksi standardi ISO 9223 ulkoilmaan.

Metallin pinnalle muodostuvassa nestefilmissä korroosiota aiheuttavat ensi sijassa kloridit ja rikkidioksidi. Muita epäpuhtauksia ovat erilaiset kiinteät partikkelit, sekä lähinnä paikallisesti vaikuttavat kaasumaiset epäpuhtaudet. Kiinteät partikkelit voivat olla reagoimattomia, jolloin niiden pääasiallinen merkitys on siinä, että ne absorboivat kosteutta. Reaktiiviset partikkelit taas voivat muodostaa syövyttäviä yhdisteitä ja esimerkiksi hiilipitoiset partikkelit

kiihdyttää korroosioreaktioita. Kaasumaiset epäpuhtaudet vaikuttavat metallin pinnalle muodostuvan nestefilmin koostumukseen ja voivat muuttaa sitä esimerkiksi happamammaksi tai tuoda nestefilmiin jonkin metallille spesifisen haitallisen kemikaalin.

Materiaalinvalinnan kannalta ympäristön analyysillä voidaan selvittää metallien odotettavissa olevaa korroosiokäyttäytymistä. Ilmastollisen korroosion ISO 9223 ympäristöluokittelun mukaan ensimmäisen vuoden aikana teräksen ohenema vaihtelee lievimmän C1 luokan 1,3 µm:stä ankarimman C5 luokan 200 µm:iin. Sinkille vastaava vaihteluväli on 0,1–8,4 µm, kuparille 0,1–5,6 µm ja alumiinille 0–10 µm.

Metallien ilmastollisen korroosion edellytyksenä on, että metallipinnalle muodostuu vesiliuos, joka mahdollistaa sähkökemiallisen korroosion. Metallipinnat käytännössä kastuvat sateen tai ilmassa olevan vesihöyryn tiivistyessä metallipinnalle. Korroosion nopeuteen vaikuttavat pääasiallisesti ilman suhteellinen kosteus, epäpuhtaudet ja lämpötila. Ilmastolliseen korroosioon tarvittava vesikalvo on ohut. ISO:n luokittelussa märkänäoloaikaan luetaan ne ajat, jolloin ilman suhteellinen kosteus on >80 % ja lämpötila >0 °C.

Useimmille metalleille on löydettävissä nk. kriittisen suhteellisen kosteuden arvo, jonka yläpuolella korrosio yleisesti kiihtyy. Tämä arvo riippuu mm. metallin pinnalle muodostuvien korroosiotuotekerrosten ominaisuuksista ja metallipinnalla olevista epäpuhtauksista. [Vestola, 2006]

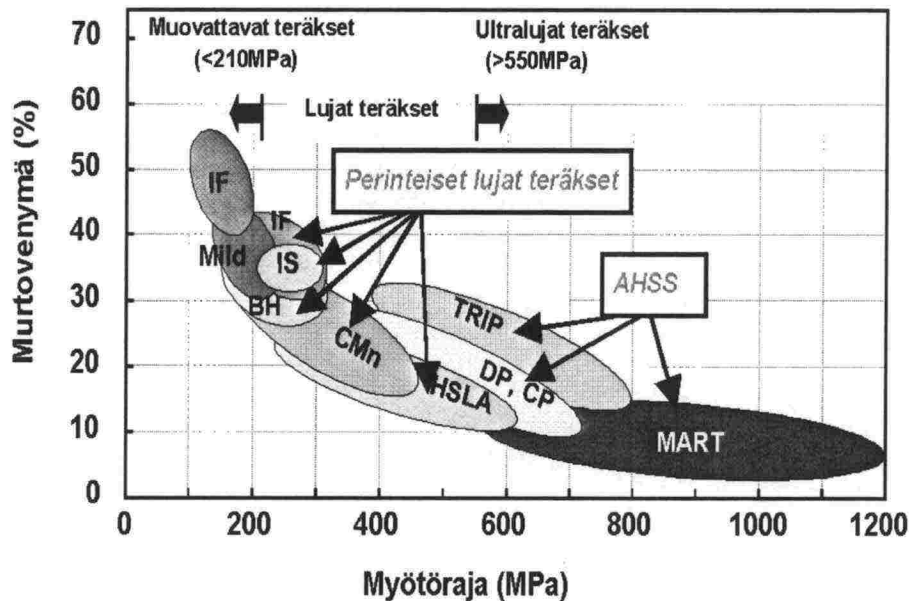
Hygroskooppiset suolakerrostumat kuivuvat erittäin huonosti eli ne pysyvät kosteina hyvinkin alhaisiin ilmankosteusarvoihin saakka ja metallin syöpyminen jatkuu pidempään [Vestola, 2006]. Pinnalle tiivistyneeseen vesikerrokseen liuenneet suolat ja ympäröivän ilman suhteellinen kosteus määräävät pysyykö vesikerros pinnalla vai kuivuuko se. Haitallisimpia epäpuhtauksia ovat ammoniumsulfaatti (NH₄)₂SO₄ ja natriumkloridi. Jos ympäristön suhteellinen kosteus on pienempi kuin kylläisen liuoksen yllä vallitsevan suhteellisen kosteuden arvo, liuos kuivuu ja mahdollinen korroosiokin pysähtyy. Toisaalta, kun ympäristön kosteus nousee, kuivunut suola pyrkii heti palauttamaan kylläisen liuoksen adsorboimalla ilmasta kosteutta. Kaliumformiaatti on hygroskooppinen aine, joten edellä mainittu seikka esiintyy myös kaliumformiaatin käytön yhteydessä. Hygroskooppisten aineiden korroosiovaikutus voi olla matalan ilmankosteuden oloissa (30...40 %) huomattavasti syövyttävämpi kuin kosteammassa oloissa vaikuttava liuos.

4 AJONEUVOJEN JA TIELAITTEIDEN ALTISTUVAT MATERIAALIT JA KORROOSIOHERKKYYS

4.1 Ajoneuvot

Auton perinteiset materiaalit ovat valurauta, teräs, kevytmetallit, muovit ja lasi. Nykyaikaisen verkkoutuneen auton elektroniset ohjainlaitteet on kytketty kuparikaapeloinnilla toisiinsa ja auton muuhun sähkötekniikkaan. Liittimet ovat kohtuullisesti kosteussuojattuja. Itse korirakenteen osuus uusien automallisukupolvien painosta on keskimäärin 35 %. Jäljelle jäävä osa on korin varusteisiin ja tekniikkaan liittyvää materiaalia.

Ympäristöystävällisyys, keveys, erikoispitkät koritakuut ja törmäysturvallisuus ovat nousseet merkityksellisiksi ominaisuuksiksi. Terästeollisuuden erilaiset ULSA-projektit (Ultra Light Steel Auto = Ultrakevyt teräksestä tehty auto => B = Body = korikehikko, C = Closures = luukut ja kannet, S = Suspension = pyöränriipustus ja alusta sekä AVC = Advanced Vehicle Concept, kehittyneet ajoneuvokonseptit) ovat tuottaneet autoteollisuuden käyttöön erityisesti räätälöityjen aihoiden tekniikoilla entistä monipuolisemmin käytettävissä olevia erityisen lujia optimimitoitettuja eri tavoin sinkillä esipinnoitettuja AHSS-teräsosia (Advanced High Strength Steels). Näillä uusilla terästyypeillä voidaan saavuttaa auton painon kasvamatta niin korirakenteen ennennäkemättömiä lujuuksia kuin törmäysenergian parempaa hallintaa (kuva 5).



Kuva 5: Uusien AHSS-materiaalien murtovenymä on perinteisiä lujia teräksiä pienempi. Vastaavasti myötöraja on huomattavasti suurempi.

Koska yhteiskunnan ja autoilijoiden vaatimukset kasvavat (mm. turvallisuuden parantaminen ja polttoaineen kulutuksen pienentäminen), käyttävät autojen valmistajat yhä enemmän perinteisiä suurlujuusteräksiä lujempia ja helpommin muovattavia uuden sukupolven AHSS-erikoisteräksiä. Suurempi lujuus mahdollistaa rakenneosien ohentamisen. AHSS-materiaalit ovat noin kertaluokan lujempia kuin perinteiset MS-teräkset (Mild Steel). Suurlujuusterästen ominaisuuksien tuntemusta ja moninaisia erityisominaisuuksia hyödynnetään niin autojen suunnittelussa kuin tuotannossakin. Uusista teräksistä voidaan valmistaa merkittävästi perinteisiä monimuotoisempia osia niiden lujuuden kasvaessa vielä auton tuotantoprosessin eri vaiheissa. Myös autotuotannon liitostekniikat ovat kehittyneet ja monipuolistuneet. Uusien autojen korirakenteet ovat merkittävästi entisiä tarkkamittaisempia, lujempia ja viisaampia. Käyttöön on otetut älykkäät NCAP-tason (New Car Assessment Program) turvatähditetyt muotovalioautojen turvakorirakenteet ja erityisesti vuonna 2001 julkistetun tolppatestiin kehitetyt erityiset rakenneosien lujuusvaatimukset sekä törmäysvaimennukset.

Uudet terästen esipinnoitteiden ja/tai hyvät muut pinnoitemenetelmät ovat mahdollistaneet erikoispitkät koritakuut. Silti käytöllä, huollolla ja olosuhteilla on suuri merkitys ajoneuvon korin, tekniikan ja varusteiden kestoikään. Joidenkin automerkkien kohdalla on ilmennyt melkoisia korroosionkestävyyden ongelmia jo erikoispitkien koritakuiden alussa. Myös auton sähköjärjestelmiin liittyvät ongelmat ovat kasvaneet erilaisten kontaktihäiriöiden määrän lisääntyessä erinäisistä rakenteellisista ja olosuhteellisista syistä (huonot liitokset ja kondenssivesi pohjoisissa olosuhteissa). Osa näistä ongelmista johtuu pinnoitteista, tiivistyksistä ja tiivistyskittauksista.

Verkkoutuneiden sähköjärjestelmien lisäksi uudet monenlaiset erikoislujat materiaalityypit ja uudenlaiset tuotantotekniikat on otettu jatkuvaan käyttöön autotekniikassa. Erilaisia entistä ohuempien teräspeltien esipinnoitteita käytetään, mutta ei kuitenkaan vielä kaikkien automerkkien kohdalla. Osa autonvalmistajista luottaa erityisesti pintapelleissä nykyaikaiseen maaliperustaiseen pinnoitustekniikkaan, osa käyttää erilaisia sinkkipohjaisia esipinnoitteita. Viimeisimmissä autoversioissa käyttöön otetuissa korin turvakonstruktioiden karkaistuosissa ei voida sinkkiperustaisia esipinnoitteita edes käyttää. Käyttöön ovat tulossa alumiini/pii-pinnoitteet (AlSi). Nämä karkaistut booriteräksestä (MnB5) tehdyt osat ovat myötölujuudeltaan 8-kertaisia perinteiseen pehmeään MS-teräkseen verrattuna. Parhaimmillaan näitä ultralujia "panssariteräksiä" käytetään jo yli 15 % korikehikon BIW-painosta (Body In White, Raakakori). Euroopan autoteollisuus on selkeästi siirtymässä näiden booriterästen käyttöön turvaohjaamon rakenneosissa.

Terästeollisuuden ULSA-projektien sivutuotteena on syntynyt runsaasti uusia, varsinkin suurlujuusteräksille ja esipinnoitetuille teräslevyille ja teräsputkille sopivia tuotanto- ja liitostekniikoita. Näistä ehdottomasti tärkeimpiä ovat erilaiset laserpohjaiset liitostekniikat (hitsaus- ja juotostekniikat), sekä nestepainemuovaus erilaisine putki- ja levysovelluksineen. Autotuotannon MAG-hitsaus (Metal Active Gas, kaasukaarihitsausmenetelmä) on korvautumassa vastaavalla MIG-juotostekniikalla (Metal Inert Gas, kaasukaarihitsausmenetelmä, pronssilanka) ja niistä kehitetyillä roiskeettomilla CMT-teknologioilla (Cold Metal Transfer, kylmähitsaustekniikka). Erilaiset pronssipohjaiset materiaalit (CuAl_8 , CuSi_3 ja CuSn) yleistyvät niin autotuotannon kuin jälkimarkkinoidenkin tekemisissä liitoksissa.

Erilaiset teräs-/kevytmetalli-/muovi-/lasi- hybridirakenteet omine kemiallisen teknologian liitostekniikkoineen ja monenlaisine tuotteineen ovat voimakkaasti yleistymässä. Toisaalta myös autotuotannon pistehitsausliimauksen käyttö on vahvasti lisääntymässä laserpohjaisten liitostekniikoiden rinnalla. Tiiviillä umpisaumalla on merkittävä myönteinen vaikutus korirakenteen jäykkyyksarvoihin. Liima osaltaan estää kosteuden pääsyn korisaumoihin. Entistä ympäristöystävällisemmillä liimoilla ja pintakäsittelytuotteilla on todella merkittävä vaikutus myös osien ja rakenteiden korroosiokestävyyteen. Tämä vaikutus ei suinkaan ole ollut aina myönteinen. Sähköä johtavan liiman käyttö alumiiniosien liittämiseen voi johtaa galvaaniseen korroosioon.

Alumiinin käyttö arvokkaiden Premium-luokan autojen korirakenteissa ja niiden asennusosissa on selkeästi lisääntymässä. Uusimmat tuotantotekniikat ja erilaiset alumiinilaadut ovat yleistyneet uusimpien täysalumiinisten autojen rakenneratkaisuissa. Niissä ei ole tyydytty perinteisen itsekantavan korirakenteen materiaalin vaihtoon teräksestä alumiiniin. Materiaalitekniikoiden voimakkaassa kilpailussa kehitetyt uudet valmistus- ja liitostekniikat (esimer-

kiksi laserhitsaus, nestepainemuovaus, nestepainekalibrointi, erilaiset paine-valutekniikat, CMT-juotto ja itsekierteittävät FDS-ruuvit (Flow Drill Screw)) luovat uusia mahdollisuuksia alumiinin käytölle myös teräs/alumiini /muovi-hybridikorirakenteissa.

Lujat metalli- ja hybridiseokset, erilaiset tuotanto- ja liitostekniikat sekä galvaanisen korroosion vaarat aiheuttavat omia vaatimuksia alumiiniosia hyödyntävien autojen huollolle, käyttöolosuhteille, työmenetelmille ja korjauksen työkaluille. Korjaamotoimintojen puhtausvaatimukset ovat selkeästi kasvanneet. Osien asennukseen käytettävät esipinnoitetut teräspultit tulee korjaamotöissä pääsääntöisesti vaihtaa. Alumiinikomponenttien korroosio-ongelmat johtuvat useimmiten ongelmallisista olosuhteista tai toisiinsa sopimattomista materiaaleista. Perinteinen sähkökemiallinen jännitesarja antaa hyvän kuvan erilaisten metalliyhdistelmien korroosioherkkyydestä. Alumiinista tehtyjen pintapeltien korjaukseen ja vaihtoon on omat puhtausvaatimuksensa ja erityistekniikkansa. Vaurioituneet valukappaleet ja profiilit pääsääntöisesti vaihdetaan. Alumiinirakenteiden liittämiseen käytetyt "ruostumattomat" stanssiniitit tulee olla hyvin suojattuna/eristettynä.

Toisen sukupolven autotuotannossa käytettyjen teräksisten stanssiniittien poistoon ja korjaustyön liimausniittaukseen tarvitaan omat erikoistyökalunsa. Eri syistä osittain auenneet stanssiniittausaumamat ovat herkkiä korroosiolle. Teräsniittien poisto täysalumiinisesta korirakenteesta hiomalla tai poraamalla on ehdottomasti kielletty teräsjäänteisiin liittyvien galvaanisen korroosion ongelmien vuoksi. Myös niittausliimaukseen tarvitaan tonniin puristusvoimilla toimivia järeitä niittaus työkaluja. Uudet akkukäyttöisten niittaus työkalujen sukupolvet ovat kehitysvaiheessa. Vastaavia niittausongelmia ja niittausvarusteita on tulossa myös Daimler-Chryslerin ja BMW:n puolelle, siellä tosin Al/Fe-hybridikorirakenteisiin liittyen. Hybridikorirakenteissa on jopa sallittu teräsniittien poraus ja siihen on jopa kehitetty omat erikoistyökalunsa. Niittaus tehdään Audin täysalumiinikorirakenteista ja prässättävistä umpialumiininiiteistä tai stanssiniiteistä, poiketen lujilla teräksisillä vetoniiteillä.

Automerkkitasolla ovat jopa alumiiniosien korjausohjeet todella sekavia. Eri-tyisongelmana ovat uudet lujat alumiinilaadut sekä galvaaninen korroosio puhtausvaatimuksineen. Kontaktikorroosio asettaa selvät vaatimukset työmenetelmille, työkaluille, työtiloille sekä erilaisille kiinnikkeille ja ruuveille. Hiottavalla alumiinipinnalla olevaa terästä voidaan verrata pitkälti silikoniin, jonka ongelmat ovat tunnettuja. Kontaktikorroosion ongelmat kehittyvät tässä tapauksessa vain vähän hitaammin.

Nämä kaikki yhdessä tuovat autoteollisuudelle sekä auto- ja liikennealalle aivan uudenlaisia näkymiä ja haasteita. Myös teiden kunnossapidolle sekä autojen huolto- ja korjaamotoiminnoille tulee aivan uudenlaisia paineita ja vaatimuksia. Erilaisten kemian tuotteiden reagointi kosteuteen ja erilaisiin liuoksiin/liuottimiin sekä erilaisiin materiaaleihin, on erittäin monimuotoinen ja vaikeasti hallittavissa oleva kokonaisuus.

Vuonna 2006 valmistui Ruotsin VTI:ssä tutkimus, jossa selvitettiin nykytilannetta ajoneuvojen ruostumisesta talvisuolauksen vuoksi (The Winter Model. Vehicle corrosion of winter road salt usage, 2006). Tutkimuksen huolestuttavin tulos oli, että sähkökomponenttien korroosion ja muiden ongelmien odotettiin olevan seuraava merkittävä ongelmakohta. Sähköisiä järjestelmiä käytetään nykyajoneuvoissa hyvin yleisesti ohjaamaan muita teknisiä kom-

ponentteja, kuten ohjaus- ja jarrutehostimia, jne. Tämän vuoksi sähkölaitteiden vaatimuksia tulisikin kiristää, varsinkin jos tieympäristön kemikaalit ovat jatkossa entistäkin aggressiivisempia. [Öberg, 2006]

Ongelma sähkölaitteissa liittyy läheisesti sähköliitinten tiivistämiseen. Nykyiset tiivistysmenetelmät ja -aineet läpäisevät kaikki jossakin määrin kosteutta, mikä vaikuttaa liitinten korroosioon merkittävästi. [Öberg, 2006]

Ajoneuvoissa on viime vuosina ollut paljon sähkövikoja, joista moni aiheutuu juuri kosteuden vaikutuksesta. Eli ajoneuvojen sähköliittimet eivät ole tarpeeksi hyvin suojattuja. Myös liittimien pinnoitteissa on parantamisen varaa. Turvajärjestelmien komponenttien liittimet ovat jo pääsääntöisesti kullattuja. Tästä päätelmänä on se, että kaliumformiaatin käytöllä voi olla haittavaikutuksia ajoneuvon sähköistykseen. Ilmavoimien hävittäjissä sekä muiden maiden hävittäjissä on havaittu paljon sähköliittimien ruostumisia ja sähköhäiriöitä. Korroosion on todettu johtuvan kaliumasetaatista ja -formiaatista, joita lentokenttien kiitoteiden liukkaudentorjunnassa käytetään. Sähköliittimien ruostumista voitiin vähentää käsittelemällä liittimet korroosionestoaineella [Kuukkala, 2006]. Tämän tyyppistä käsittelyä ei kaikkiin ajoneuvoihin ja kaikkiin liittimiin voida tehdä sen kalleuden vuoksi.

Korroosiovaurioita esiintyy ajoneuvojen eri osissa, kuten alusta- ja korirakenteissa, jäähdytysjärjestelmissä ja sähkölaitteissa. Pakoputkisto on yleisesti valmistettu teräksestä, mikä ruostuu nopeasti. Pakoputkistoa ei ole varta vasten tehty korroosiota hyvin kestäväksi rakenteeksi. Pakoputkiston liitokset ruostuvat ja hajoavat pääasiallisesti muutamassa vuodessa. Ruostumatomat pakoputkiston osat ovat kuitenkin yleistymässä.

Vuonna 2001 valmistuneessa Tiehallinnon selvityksessä tutkittiin natrium- ja kalsiumkloridin vaikutuksesta auton jarruihin [Mustalahti, 2001]. Lyhennettynä tuloksista voidaan todeta, että pelkkä vesikin vaikutti jarrujen tehoon heikentävästi. Suolaliuksilla kasteltujen jarrujen teho heikkeni merkittävästi. Kuivunut suola heikensi jarrujen tehoa jonkin verran. Ongelman pienentämiseksi mainittiin informaation lisääminen ja umpinaisten peltivanteiden käyttäminen talvella avonaisten kevytmetallivanteiden sijaan. Myös jarrujen huoltoon kehoitettiin kiinnittämään enemmän huomiota.

Jarruihin liittyvät ongelmat tulevat esiin vuosittaisissa määräaikauskatsastuksissa. Vähemmän kuormitettujen takajarrujen erilaiset jumiutumiset johtuvat osaltaan korroosiosta, ja osaltaan jarrujen varovaisesta ja vajaasta käytöstä. Täysi jarrupaine irrottaa lievästi juuttuneet työsylinterit auton ollessa paikallaankin. Kaliumformiaatti on hygroskooppinen aine, eikä se käytännössä kietydy samalla tavalla kuin natriumkloridi. Ehkä merkittävin kaliumformiaatin jarrujen tehoon vaikuttava ominaisuus on pieni pintajännitys.

Useissa kirjallisuuslähteissä (myös Vestola, 2006) on mainittu, että laimeat liuokset (1...6 %) aiheuttavat enemmän korroosiota kuin väkevät liuokset.

4.2 Tielaitteet

Tielaitteet, kuten kaiteet, portaalit ja opasteiden sekä liikennevalojen pylväät ovat yleensä kuumasinkittyä terästä. Sinkin paksuus vaihtelee runsaasti, mutta se on keskimäärin noin 30...100 µm. Valaisinpylväiden materiaali

vaihtelee tuotteittain, mutta yleisimmät metallit ovat alumiini ja kuumasinkitty teräs. Näiden laitteiden perustukset ovat pääsääntöisesti teräsbetonisia.

5 NATRIUMKLORIDIN KORROOSIOVAIKUTUKSET ERI METALLEIHIN

Julkaisussa "Kalsiumkloridin sivuvaikutukset", on esitetty natriumkloridin sekä kalsiumkloridin korroosionopeuksia eri metalleille. Näistä tuloksista on tarkoitus tässä esittää lyhyt yhteenveto, jota voidaan verrata kaliumformiaatille tehtyjen laboratoriokokeiden tuloksiin.

5.1 Teräs

Julkaisussa on esitetty seostamattoman hiiliteräksen korroosionopeusarvoja, jotka on löydetty kirjallisuudesta. Natriumkloridin aiheuttama korroosionopeus on eri tutkimuksissa havaittu olevan välillä 206–643 $\mu\text{m/a}$, kun korroosionopeutta on testattu suolasumukokeella. Näistä korkeamman arvon aiheutti vain 1,2 % NaCl-liuos. Upotuskokeessa, jota tässäkin tutkimuksessa tehtiin, havaittiin korroosionopeuden olevat välillä 12...582 $\mu\text{m/a}$. Näistä pienempi arvo havaittiin kylläisellä liuoksella (23 %) ja korkeampi arvo 15 % liuoksella. Kun liuoksen konsentraatio oli 0,6 % oli korroosionopeus 259 $\mu\text{m/a}$.

5.2 Sinkki

Sinkkipinnoitteita käytetään yleisesti teräksen korroosionestopinnoitteena esimerkiksi ulkoilmarakenteissa, koska sinkin syöpyminen on huomattavasti hitaampaa kuin teräksen. Sinkki suojaa terästä katodisesti liukenemalla mahdollisiin pinnoitteen pieniin vauriokohtiin sitä ympäröivältä alueelta. Sinkin syöpmisnopeus on ulkoilmassa keskimäärin 1 $\mu\text{m/a}$. [Vestola, 2006]

5.3 Alumiini

Seostamattomalla alumiinilla on hyvä ilmastollinen korroosionkestävyys. Alumiiniseosten korroosionkestävyys on riippuvainen seostuksesta. Kuparilla seostetut alumiinit syöpyvät teollisuus- ja meri-ilmastossa nopeasti, kun taas alumiini-magnesium ja alumiini-pii-magnesium seokset kestävät hyvin myös em. olosuhteissa. Natriumkloridin aiheuttama korroosionopeus seostamattomalle alumiinille on luokkaa 9...49 $\mu\text{m/a}$, joista suurempi arvo on laimealle (3 %) liuokselle. [Vestola, 2006] Tuloksista voidaan havaita, että NaCl-liuosten korroosionopeus kasvaa kun liuos laimenee.

5.4 Ruostumattomat teräkset

Ruostumattomat teräkset eivät syövy ilmastorasituksessa. kloridipohjaiset suolat voivat aiheuttaa kuitenkin paikallista korroosiota, kuten rako-, piste-, ja jännityskorroosiota. Jännityskorroosiota on havaittu kloridipohjaisten aineiden vaikutuksesta silloin kun ilmankosteus on noin 30 %. Kun ilmankosteus oli korkeampi (n. 75 %), jännityskorroosiota ei havaittu. Käytännössä kloridipitoiset aineet eivät aiheuta vakavia ongelmia. Kuitenkin rakokorroosion riski tulee ottaa rakenteiden suunnittelussa huomioon. [Vestola, 2006]

6 KALIUMFORMIAATIN KORROOSIOVAIKUTUKSET KIRJALLISUUSTUTKIMUKSEN PERUSTEELLA

6.1 Yleistä

Kirjallisuustutkimuksessa hyödynnettiin laaja-alaisesti erilaisten tutkimustietokantojen tietoja. Kirjallisuusselvitys rajattiin suomen, englannin ja ruotsin kielille.

Kirjallisuusselvitystä tehtäessä havaittiin nopeasti, että tutkimuksen aihetta oli selvitetty julkisesti varsin vähän muualla maailmassa. Ilmeisesti ainetuottajilla on paras tietämys kaliumformiaatin korroosiovaikutuksista. Kirjallisuusselvitys rajattiin kuitenkin julkisten tahojen esittämiin julkaisuihin ja selvityksiin.

Seuraavassa käsitellään kirjallisuustutkimuksen tuloksia ja verrataan niitä mahdollisuuksien mukaan natrium- ja kalsiumkloridin vastaaviin. Natrium- ja kalsiumkloridin korroosiovaikutuksista on tehty kattava selvitys Tiehallinnolle vuonna 2006 (Vestola E, 2006). Tässä selvityksessä on myös selvitetty hyvin esim. erilaisia korroosioriskejä, aineiden kulkeutumista teräsbetonisiltojen rakenteisiin, yms. Tässä tutkimusprojektin julkaisussa ei ole tarkoitus kertoa kaikkia samoja asioita joita ko. julkaisussa on esitetty, vaan tämä julkaisu toimii kalsiumkloridin sivuvaikutukset –julkaisun kanssa rinnakkain.

6.2 Aineen metallikorroosiosta yleisesti

Kaliumformiaattia käytetään monessa eri sovelluksessa, joista tiesovellus on yksi pienimmistä sen käyttömäärältään. Jäähdytysnestesovelluksessa kaliumformiaattia on tutkittu runsaasti. Eräässä tutkimuksessa [Hillerns, 2001] tähän liittyen on todettu, ettei kaliumformiaattia tule käyttää jäähdytysnestesovelluksessa milloinkaan ilman korroosioinhibiittoripakettia, sillä aineen korroosiovaikutukset ovat niin merkittävät. Aineiden korroosiovaikutuksiin vaikuttavat aineen sisältämä happi, pH-arvo, lämpötila ja liuokseen liuenneiden ionien luonne ja konsentraatio. Samassa tutkimuksessa on myös todettu, että tehokkaan, vähän myrkyllisen ja vielä ympäristölle vähän haitallisen korroosioinhibiittoripaketin rakentaminen on haasteellista, sillä inhibiittorit toimivat vain tietyille metalleille, joten eri inhibiittoreita täytyy olla monta erilaista. Tutkimuksessa tehtiin myös laboratoriokokeita eri metalleille. Laboratoriokoemenettely on lyhennettynä ja vapaasti suomentaen altistuskoe (336 h ja 88 °C), jonka jälkeen näytteet arvioidaan silmämääräisesti ja näytteen painohäviöstä on laskettu korroosionopeus (Taulukko 2). Näitä tuloksia ei välttämättä voida suoraan rinnastaa muihin tuloksiin.

Samassa lähteessä on mainittu myös, että yleensä korroosio nopeutuu happamissa oloissa. Tämän vuoksi käytettävät aineet ovat yleisesti emäksisiä. Kaliumformiaatin pH on yleensä välillä 11–14, eli aine on erittäin emäksinen. Tutkimuksessa mainitaan, että sinkki syöpyy erittäin nopeasti emäksisissä oloissa, mutta myös alumiini syöpyy emäksisissä olosuhteissa. Alumiinin korroosio alkaa sinkkiin verrattuna emäksisissä olosuhteissa 2-3 pH-yksikköä matalammassa pH:ssa mutta se myös kestää jonkin verran happamampia olosuhteita kuin sinkki. Käyttöturvatiiedotteessa [Kemira, 2003]

esitetään, että on varottava aineen suoraa kosketusta galvanoitujen pintojen ja alumiinin kanssa.

Taulukko 2: Puhtaiden eri aineiden korroosionopeudet eri metalleille ($\mu\text{m/a}$). Raja-arvona korroosionopeudelle on artikkelissa esitetty $100 \mu\text{m/a}$ [Hillerns, 2001]

	CaCl ₂	Kaliumasetaatti	Kaliumformiaatti
Kupari	20	70	70
Juote WL30	1390	370	660
Messinki (MS63)	110	80	30
Teräs (HI)	320	180	90
Valurauta (GG26)	1040	130	880
Valualumiini (GAlSi6Cu4)	1250	190	210

Samassa lähteessä [Hillerns, 2001] mainitaan, että orgaaniset aineet eivät yleensä vaikuta elastomeereihin, joita tiivisteet yleensä ovat. Siinä mainitaan myös, että etenkin kaliumformiaatti voi kulkeutua pienistäkin raoista matalan pintajännityksensä vuoksi. Tästä syystä kaikki sähköliittimet tulisi suojata mahdollisimman tiiviisti.

Viimeiseksi lähteessä [Hillerns, 2001] mainitaan, että van't Hoffin lain mukaan kun lämpötila nousee 10°C , nopeutuvat kemialliset reaktiot ja myös korrosio noin 2...3-kertaiseksi. Samankaltainen päätelmä on esitetty myös suomalaisessa kirjallisuustutkimuksessa [Vestola, 2006].

Montanan Yliopiston tekemässä tutkimuksessa [Fay, 2007] selvitettiin erilaisen liukkaudentorjuntakemikaalien käyttäjien mielipiteitä ja kokemuksia ja verrattiin niitä laboratoriokokeista saatuihin tuloksiin. Tässä tutkimuksessa oli mukana vain yksi kaliumformiaattituote, mutta tutkimuksen korrosio-osassa todetaan, että lyhytaikaiset laboratoriokokeet korroosiolle eivät välttämättä anna oikeaa kuvaa pitkäaikaisesta korroosiosta kenttäoloissa, missä ne altistuvat vaihtuville liukkaudentorjuntakemikaaleille, konsentraatioille ja ympäristöoloille. Tutkimuksen yhtenä tuloksena oli, että käyttäjien mielestä asetaatit ja formiaatit syövyttävät huomattavasti vähemmän kuin kloridipitoiset aineet. Tosin päätelmissä huomautettiin, että uusia aineita on käytetty hyvin vähän aikaa, eikä niiden pitkäaikaisvaikutuksista vielä tiedetä riittävästi. Samoin käyttäjien mielipiteitä vastaan ovat kirjallisuustutkimuksen perusteella tehdyt havainnot, missä monissa oli todettu että asetaattien ja formiaattien vaikutukset ovat suurempia kuin mielipiteissä oli tullut esille. Tämän vuoksi Coloradon Suomen tiepiiriä vastaava taho on päättänyt olla käyttämättä kaliumia tai asetaatteja sisältäviä tuotteita. [Fay, 2008]

6.3 Lentokoneissa ja lentokentillä havaittuja kaliumformiaattis- ta aiheutuneita korroosio-ongelmia

Lentokentillä käytetään lähes pelkästään formiaatteja tai asetaatteja, jotka ovat etikkahapon alalisia suoloja. Lentokenttien liukkaudentorjuntakemikaalien käyttömäärät vuosittain pinta-alaa kohti ovat huomattavasti suuremmat kuin mitä teille levitetään. Tästä syystä lentokoneet altistuvat käytännössä

katsoen koko talvikauden näille aineille ja niiden eri konsentraatioille. Tähän vielä vaikuttaa negatiivisesti se, että eri lentokentillä on käytössä eri ainevalmistajan tuotteita, jotka sisältävä erilaisen korroosioinhiittipaketin.

Lentokoneissa on havaittu kasvavissa määrin runsaasti erilaisia korroosioilmiöitä näiden uusien liukkaudentorjuntakemikaalien käyttöönoton jälkeen. Lentokoneissa suurimmat liukkaudentorjuntakemikaalien aiheuttamat ongelmat ovat mm. kadmiumpinnoitteissa, hiilijarruissa, alumiiniosissa, laskeutumistelineiden tukirakenteissa sekä sähkölaitteistoissa [Shi, 2008]. Näistä ongelmista voisi suoranaisesti normaaleihin autoihin rinnastaa tukirakenneongelmat ottaen huomioon liukkaudentorjunta-aineiden erilaiset käyttömäärät lentokentillä ja yleisillä teillä (teräkset, suurlujuusteräkset ja alumiini) sekä ongelmat sähkölaitteistoissa. Tavallista terästä ei lentokoneissa juurikaan ole, kun taas normaaleissa ajoneuvoissa ei ole kadmiointia suurlujuusterästen suojana.

Vuonna 2005 eräs eurooppalainen lentokenttä vaihtoi liukkaudentorjunta-aineensa ureasta ja glykolista formiaattipohjaisiin aineisiin. Vaihdon jälkeen lentokenttälaitteistossa ja kunnossapitoajoneuvoissa havaittiin sinkkisuojatujen terästen runsasta korroosiota. Tähän ongelmaan ratkaisu oli vaihtaa sinkkisuojatut teräkset ruostumattomaan teräkseen. [Shi, 2008]

Zürichin lentokenttä Sveitsissä teki samankaltaisen liukkaudentorjuntakemikaalin vaihdon vuonna 2005. He havaitsivat runsasta korroosiota kunnossapitokoneissaan. Tähän ongelmaan ratkaisu oli pestä kunnossapitolaitteistot erikoispesulaitteella aina sen jälkeen kun laitteisto oli altistunut formiaateille. [Hengartner, 2008]

Kahdella yhdysvaltalaisella lentokentällä havaittiin ongelmia kiitotievalaistuksen johdotuksissa. Ilmeisesti johdotuksen suojaus oli vanhentuneessaan ja liukkaudentorjuntakemikaalin edesauttamana haurastunut siten, että valaistuksessa havaittiin ongelmia. Ratkaisuna oli uudistaa valaistuksen johdot ja liittimet [Shi, 2008]. Suomen lentokentillä on havaittu samankaltaisia ongelmia kiitotievalaisimien kohdalla.

Vuonna 2001 Yhdysvaltain Ilmailuhallinnon (FAA) lentoturvallisuusosasto (AAS-300) julkisti kansallisen ohjeistuksen kiitoteillä käytettävistä liukkaudentorjuntakemikaaleista. Lentokonevalmistaja Boeing oli ilmoittanut, että lentokentillä käytössä oleva kaliumformiaatti aiheuttaa vakavia ongelmia selaisissa sähköliittimissä jotka sijaitsevat lähellä laskeutumistelineen koteloa. Nämä ongelma koettiin niin vakaviksi, että lentoturvallisuus oli selkeästi uhattuna. Vaikka kaliumformiaattituote (Aviform L50) oli läpäissyt käyttöhyväksyntästandardin AMS 1435, aiheutti se runsasta korroosiota lentokonemateriaaleissa. Ohjeistuksessa todettiin kaliumformiaatin käyttökiellon olevan voimassa siihen asti kun kaliumformiaatista ja siihen lisättävistä inhiittoreista, jotka toimivat riittävän hyvin, tiedetään enemmän. Lisäyksenä tähän oli, että AMS-standardia tulisi tarkentaa, jotta mikä tahansa aine ei läpäisisi standardia. [Advisory, 2001]

Ilmailulaitoksen Oulun lentoasema vastasi Tiehallinnon teettämään kyselytutkimukseen vuonna 2003 seuraavasti: "Oulun lentokentällä on käytetty kaliumformiaattia (Meltium) liukkaudentorjuntaan Suomen lentokentistä ylivoimaisesti eniten muutaman viime vuoden aikana (talvikausi 2000–2001 yhteensä 43 tonnia). Kokemukset vaikutuksista betoniin ovat sikäli vähäiset,

että betonipintoja on vain valaisimien juuressa ja kiitoradan päässä pienellä alueella. Näissä ei ole havaittu vaurioita. Muita mainittavia ongelmia ovat olleet:

- Kun jäänestöainetta käytetään, tulee sulavesiä paljon ja pintojen pakkasrasitus (jäädytys-sulatus-rasitus) kasvaa.
- Sähkölaitteet reistailevat, sillä kaliumformiaatin pintajännitys on pienempi kuin vedellä ja viskositeetti pieni ja se kulkeutuu pienistäkin raoista sähkölaitteiden sisälle aiheuttaen ongelmia.” [Ratvio, 2003]

6.4 Uusien tuotteiden soveltuvuuden arvioinnin aiempia tuloksia

Ilmavoimien lentokalustossa alkoi 1990-luvun lopulla esiintyä runsaasti korroosio-ongelmia. Nämä ongelmat olivat uudenlaisia ja aiheuttivat kasvanutta huoltotarvetta ja huomattavia kustannuksia. Syyksi alettiin epäillä kiitoradoilla käytettäviä ja urean korvanneita asetaatti- ja formiaattipohjaisia aineita.

Ilmavoimat teetti Tampereen teknillisen yliopiston materiaaliopin laitoksella vuosina 2005–2006 laajan korroosioselvityksen lentokenttien liukkaudentorjunta-aineiden korroosiovaikutuksista. Tutkimuksesta on tehty erittäin seikkaperäinen noin 270-sivuinen raportti (Kuokkala V-T., 2006). Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää asetaattien ja formiaattien ja niiden pitoisuuden vaikutusta lentokoneissa yleisimmin käytettävien materiaalien ja pinnoitteiden korroosioikäytymiseen. Keskeisin tavoite työssä oli laittaa jäänsulatusainetuotteet syövyttävyyden mukaiseen järjestykseen. Lisäksi yhtenä tavoitteista oli selvittää, liittyykö sähköliittimiin tuleva korroosio ja liittimien hajoaminen jollakin tavalla näihin jäänsulatusaineisiin.

Tutkimuksessa selvitettiin urean lisäksi 14 uusien jäänsulatusaineiden tuotteita, joista kaliumformiaattipohjaisia liuosmuotoisia tuotteita oli kolme: Meltium (valmistaja Kemira, Suomi, nykyinen tuoteperhe Clearway), Safeway KF (Clariant, Saksa) ja Aviform L50 (Hydro Formates / Norsk Hydro, Norja). Huomattavaa on, että tässä selvityksessä on haettu pahinta mahdollista korroosiota, sillä kaliumformiaatti ei sisällä inhibiittejä. TTY:n tutkimuksessa selvitettiin inhibiittejä sisältäviä jäänsulatusainetuotteiden korroosiovaikutusta.

Taulukko 3: Eri kaliumformiaattipohjaisten tuotteiden pH- ja sähkönjohtavuusarvoja.

Aine	pH	Sähkönjohtavuus ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Meltium	11,4	-
Safeway KF	9,5	9170
Aviform L50	11,0	-

Tutkittuja materiaaleja oli kuusi:

- Alumiiniseos 2024
- Alumiiniseos 7050
- Alumiiniseos 7075-T6
- Suurlujuusteräs 4340
- Titaaniseos 9046
- Magnesiumseos

Koska valmiiden liuosten sähkönjohtavuus oli mittausalueen ulkopuolella, jouduttiin liuoksen laimentamaan vähän sähkönjohtavalla tislattulla vedellä suhteessa 1:100.

Tutkittuja konsentraatioita oli kolme: valmis tuote (100 %, mikä tarkoittaa 50 p-% liuosta), 1:1-laimennos (50 %) ja 1:3 laimennos (25 %).

Näistä materiaaleista ajoneuvoissa käytettäviin materiaaleihin voidaan rinnastaa alumiiniseos 2024 ja suurlujuusteräs.

Tutkimuksessa käytettiin pääasiassa polarisaatiomittauksia, jolla saadaan tietoa tutkittavan materiaalin korroosionopeudesta eri liuoksissa, reaktiomekanismista, paikallisista korroosionmuodoista, jne. Lisäksi menetelmä sopii eri materiaalien vertailuun tietyssä ympäristössä. Tutkimuksessa käytettiin myös altistuskokeita ja lepopotentiaalimittauksia. Tutkimusraportissa on esitetty tarkemmin käytetyt menetelmät.

Tässä raportissa on tärkeintä tarkastella vain kaliumformiaatin vaikutuksia alumiiniseoksiin ja suurlujuusteräksiin.

Erikoisin yleinen havainto kaliumformiaatin vaikutuksesta alumiiniin ja suurlujuusteräkseen oli, että kun liuokset laimenivat, niiden syövyttävyys kasvoi. Erityistä oli se, että kaliumformiaatti vaikutti eniten suurlujuusteräkseen. Tulosten perusteella mikään tutkimuksessa tutkituista jäänsulatusaineista mukaan lukien kaliumformiaatti ei sovellu käytettäväksi kaikkien tutkittujen materiaalien yhteydessä. Tutkimuksen tulosten perusteella hankalimmat materiaalit olivat kadmoitu suurlujuusteräs ja magnesiumseos (taulukko 4).

Taulukko 4: Polarisaatiomittausten yhteenveto aineiden soveltuvuudesta tutkituille materiaaleille. Taulukossa on huomioitu jäänsulatusaineiden kaikki tutkitut pitoisuudet. Jos materiaalilla esiintyy jollakin tutkituista liuospitoisuuksista korroosiota, se on merkitty merkillä -. Jos aine on kaikissa liuoksissa materiaalien parhaimmista, on se merkitty merkillä +. Merkintä ± viittaa siihen, että materiaalilla ei esiinny korroosiota ja se on korroosion kestoltaan keskiverto, eli materiaalia voidaan käyttää ko. liuoksen yhteydessä.

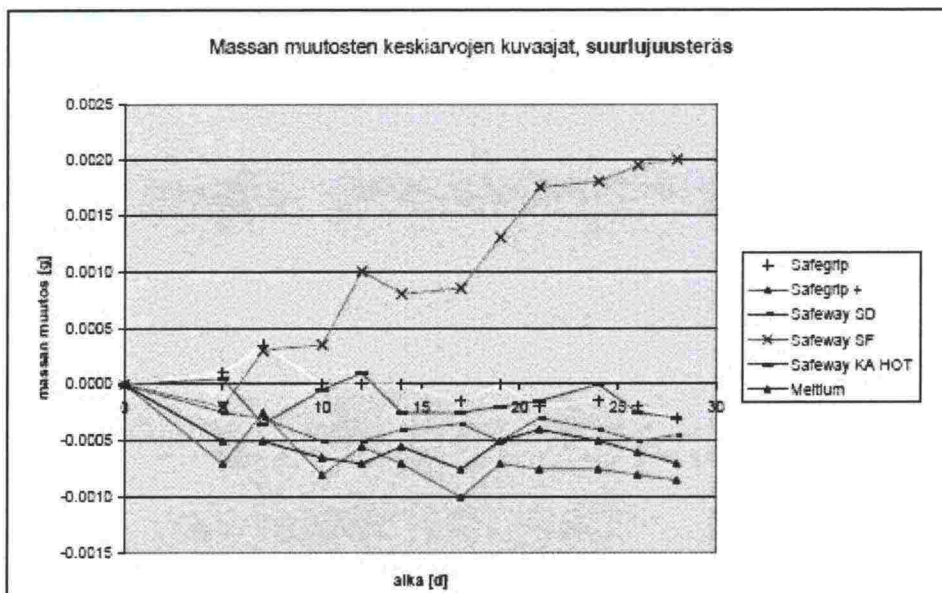
	Safe-way SD	Safe-way KA Hot	Safe-grip	Safe-grip +	Safe-way SD	Meltium
Alumiiniseos	±	±	-	-	-	±
Anodisoitu alumiiniseos	±	±	±	-	±	±
Kromatoitu alumiiniseos	-	-	-	-	-	-
Suurlujusteräs		±	±	±	±	-
Aluminoitu suurlujuusteräs	±	±	±	±	-	-
Kadmoitu suurlujuusteräs	-	-	-	-	-	-
Titaaniseos	±	±	±	±	±	±
Magnesiumseos	-	-	-	-	-	-
Seleenihiappokäsittelty magnesiumseos	-	-	-	-	-	-

Kaliumformiaatti soveltuu käytettäväksi alumiiniseoksen (suojaamaton, anodisoitu) kanssa. Jos aine joutuu kosketuksiin kromatoidun alumiiniseoksen kanssa, olisi korrosio sitä vähäisempää mitä väkevämpää liuos on.

Ajoneuvomateriaalien kehittymisen kannalta helpottavin tulos oli, että kaliumformiaatin pitoisuus ei merkittävästi vaikuttanut magnesiumseoksen korroosikäyttäytymiseen, sillä magnesiumosat ovat tulevaisuudessa lisääntymässä ajoneuvojen rakenteissa.

Tutkimuksen polarisaatiomittausten tulosten päätelmissä todetaan, että *"Monien tutkittujen liuosten osalta ei ole käytössä tietoja niiden sisältämistä korroosioinhibiiteistä. Myös havaittu negatiivinen jäänsulatusaineiden laimentumisen korroosiovaikutus tutkittuihin materiaaleihin selittyy pitkälti inhibiittien pitoisuuden laimentumisen kautta"*.

Altistuskokeissa tutkittiin myös eri materiaalien korroosiota eri aineille. Tässä esitetään vain suurlujuusteräksen tulokset.



Kuva 6: Suurlujuusteräs näytteillä massan muutokset altistuskokeen aikana olivat todella pieniä ja yhtä jäänsulatusainetta (Safeway SF) lukuun ottamatta ne olivat negatiivisia. Suurimmat massahäviöt havaittiin Safegrip+ ja Meltium -liuoksissa altistuissa näytteissä. Näytteet kestivät tutkittujen jäänsulatusliuoksia erittäin hyvin, sillä näytteiden ulkonäkö ei juuri muuttunut kokeen aikana lukuun ottamatta Safeway SF -jäänsulatusaineessa altistettuja näytteitä, joiden pintaan syntyi värikäs kerros. [Kuokkala, 2006].

Altistuskokeiden päätelmissä kerrotaan, ettei mikään tutkituista jäänsulatusaineista ole sellainen, että se soveltuisi käytettäväksi kaikkien tutkittujen materiaalien yhteydessä sekä *"tutkittuja jäänsulatusaineita ei voi laittaa luotettavasti niiden sisältämien suolojen suhteen minkäänlaiseen korrodoivuusjärjestykseen, sillä merkittäviä eroavuuksia liuoskoostumuksen ja korrodoivuuden välillä ei havaittu. Formiaattia sisältävät jäänsulatusaineet eivät aiheuttaneet näytteissä yhtä voimakkaita massan tai ulkonäön muutok-*

sia kuin asetaattia sisältävät jäänsulatusaineet, mutta formiaattipitoiset liuokset (Safeway SF ja Meltium) aikaansaivat lähes kaikissa materiaaleissa erilaiset vaikutukset (lukuun ottamatta suurlujuusterästä, jossa tapahtui selkeitä massan tai ulkonäön muutoksia molemmissa formiaattipitoisissa jäänsulatusaineissa)” [Kuokkala, 2006].

Koko tutkimuksen yhteenvedossa todetaan 10 eri asiaan liittyvää päätelmäkokonaisuutta. Tässä esitetään kaliumformiaattiin liittyvät päätelmät:

- Mikään tutkituista jäänsulatusainetuotteesta ei sovellu käytettäväksi kaikkien materiaalien yhteyteen.
- Tutkittujen aineiden pH ja sähkönjohtokyky heijastavat suhteellisen hyvin jäänsulatusaineen syövyttävyyttä yleisellä tasolla.
- Yleisellä tasolla formiaattipohjaiset aineet osoittautuivat syklisissä altistus-kuivumis olosuhteissa, joissa korroosioinhibiitit eivät pääse jatkuvasti vaikuttamaan metallipinnan ilmiöihin, hieman vähemmän syövyttäväksi kuin asetaattipohjaiset jäänsulatusaineet.
- Polarisaatiomittaukset, altistuskokeet ja lepopotentiaalimittaukset osoittautuivat hyviksi työkaluiksi jäänsulatusaineiden syövyttävyyden arvioinnissa.

Tutkimuksessa myös selvitettiin aineiden vaikutusta sähköliittimiin. Tuloksena oli, että molemmat asetaatti- ja formiaattipohjainen aine vaikutti erittäin vahingollisesti sähköliittimen toimintaan (liitin iski läpi). Erityinen havainto oli, että vaikka testattu sähköliitin oli erittäin tiivis, jäänsulatusainealtistuksen jälkeen jäänsulatusaineita löytyi myös liittimen sisältä.

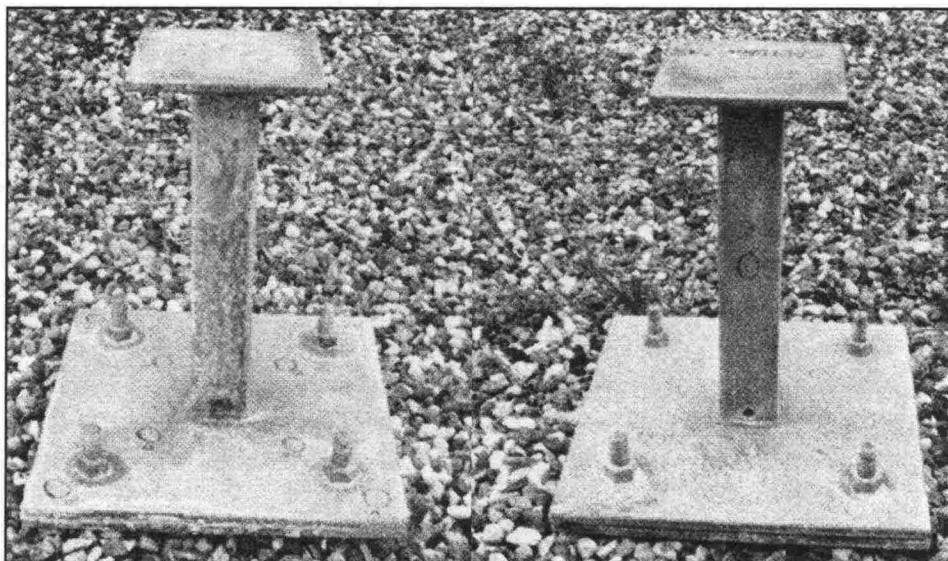
6.5 Kaliumformiaatin vaikutus sinkittyihin tielaitteisiin.

Vuonna 2004 oli tanskalaisessa tiealan lehdessä artikkeli uusien jäänsulatusaineiden ominaisuuksista (Attrup, 2004). Artikkelissa esiteltiin yhteistutkimusta, jonka olivat teettäneet Banedanmark (tanskalainen tiealan yritys), Tanskan Tiehallinto sekä Billundin ja Aarhusin lentoasemat. Tutkimuksessa oli selvitetty uusien jäänsulatusaineiden sulatustehokkuutta ja metallikorroosiota. Tämän tutkimuksen tutkimusraporttia ei kirjallisuushaussa löydetty.

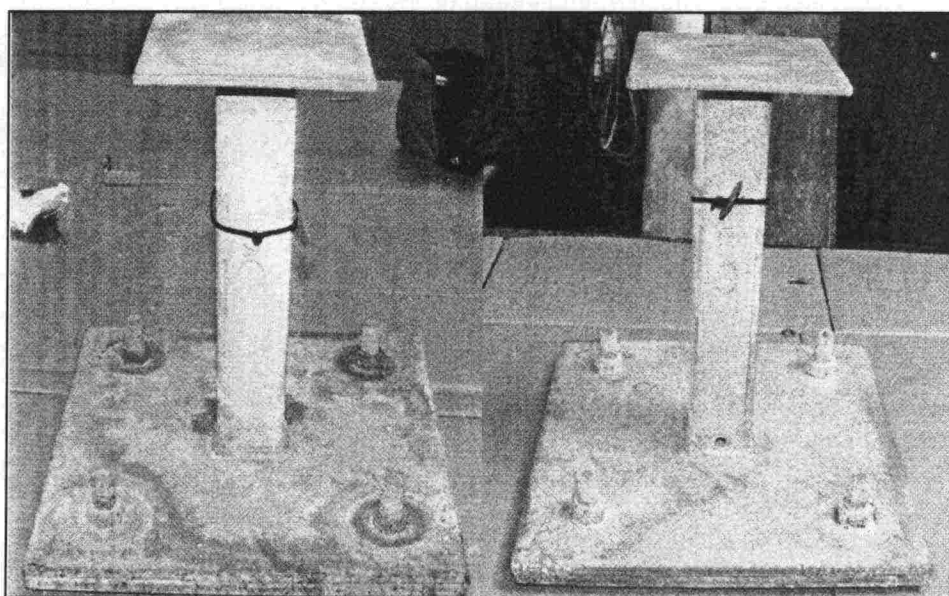
Metallikorroosiota selvitettiin kahdella kokeella. Ensimmäinen koe tehtiin menetelmän ASTM F483 mukaisesti ja toinen koe oli kenttäkoeluonteinen, jossa altistettiin kuumasinkittyjä metallijalustoja kolmelle eri aineelle (kaliumformiaatille, CMA:lle ja natriumkloridille). Tässä on käsitelty vain natriumkloridin ja kaliumformiaatin tuloksia.

Kenttäkoe alkoi vuonna 2001. Kenttäkoe tehtiin Ison-Beltin saarella olevan tukikohdan pihalla. Jalustat altistuivat siis samalle olosuhteelle kuin Ison-Beltin sillat. Jalustoja altistettiin 22 % natriumkloridille ja 30 % kaliumformiaatille yli 30 kuukautta. Aineita käytettiin silloin kuin oikealle kemialliselle liukaudentorjunnalle oli aihetta.

Kuvissa 7 ja 8 on esitetty kokeessa käytetyt sinkityt perustukset. Vasemmanpuoleinen jalusta on altistunut KCOOH:lle ja oikeanpuoleinen NaCl:lle. Kuvien perusteella näyttää sille, että tässä tapauksessa kaliumformiaatilla on suurempi vaikutus sinkin syöpymiseen kuin natriumkloridilla.



Kuva 7: Tanskalaisen selvityksen kenttäkokeen tuloksia. Jalustoja on altistettu kuusi kuukautta aina silloin kun oikealle liukkaudentorjunnalla on ollut tarvetta. Vasemman puoleinen jalusta on altistunut kaliumformaatile ja oikean puoleinen natriumkloridille.



Kuva 8: Tanskalaisen selvityksen kenttäkokeen jalustat 30 kuukauden altistuksen jälkeen. Vasemmalla kaliumformaatile ja oikealla natriumkloridille altistettu jalusta.

6.6 Kaliumformaatin vaikutus betoniin ja siltarakenteisiin

Tiehallinto on teettänyt kaksi selvitystä kaliumformaatin vaikutuksesta betoniin ja siltarakenteisiin. Ensimmäinen on tehty vuonna 2003, jolloin tehtiin kirjallisuus- ja kyselytutkimus (Ratvio, 2003). Toinen tutkimus oli kenttä- ja laboratorioselvitys, joka tehtiin ensimmäisen tutkimuksen tulosten perusteella vuonna 2007 (Ratvio, 2007).

Siltojen betonirakenteiden kuntoa vaarantavat eniten pakkas- ja suolarasitus, kuormituksen aiheuttama halkeilu sekä raudoituksen korroosio. Tämä siltojen betonirakenteille tuleva rasitus vähenee merkittävästi, jos löydetään nykyistä suolarasitusta oleellisesti vähentävä korvaava liukkaudenestoaine ja joka ei aiheuta muita ongelmia. Varsinaisia betoniteitä on Suomessa varsin vähän, mutta liukkaudentorjunta-aineille suoraan tai epäsuorasti roiskeina tai suolasumuna altistuvia betonirakenteita ovat mm. siltojen reunapalkit, välituet ja muut siltarakenteet, lentokenttien betonipäälysteet, betonikivipäälysteet, betoniset ajoluiskat ja ulkobetoniportaat. Kysymys on näiden rakenteiden betonin ja raudoitteiden (jos niitä on käytetty) säilyvyydestä. [Ratvio, 2003]

Formiaateilla on korkea, emäksinen pH-arvo 9–12 mikä on betonirakenteen kannalta edullista. Kemiran entinen tuotemerkki Meltium on läpäissyt amerikkalaisen ilmailustandardin AMS 1435 mukaiset testit. Tämä standardi sisältää erilaisten materiaalien korroosiokokeet ja siinä määritetään myös tuotteen biologinen ja kemiallinen hapenkulutus sekä erilaiset ekotoksikologialla kuvaavat arvot. Betonirakenteen osalta siinä tehdään amerikkalaisen standardin ASTM C672 mukainen pakkassuolakoe. Jäädytys-sulatus-jaksoja on 50. Testin jälkeen tarkastellaan silmämääräisesti, onko koekappaleen betonipinta hilseillyt tai lohkeillut. Meltium on läpäissyt tämän testin. Tämä koe ei kerro Meltiumin vaikutuksesta betoniteräksiin eikä sitä, mitä betonin sisällä on tapahtunut. Jäädytys-sulatusjaksojen lukumäärä on melko vähäinen ajatellen Suomen olosuhteita. Niitä pitäisi olla vähintään 100 kpl. [Ratvio, 2003]

Meltiumia on käytetty Raippaluodon betonisillalla vuodesta 1998 lähtien. Silan rakenteista on tehty silmämääräisiä havaintoja säännöllisesti siltatarkastuksissa ja niissä ei ole havaittu merkkejä Meltiumin aiheuttamasta syöpymästä tai muista vaurioista. [Ratvio, 2003]

Tulosten perusteella ei määritetty tarkkaan sitä, mikä olisi jäänsulatuskemiaalin ja kiviainespinnan keskinäinen reaktio kulumisessa. Erikoisinta oli sama havainto kuin metallikorroosiokokeissa, eli "maksimikulumisen kivipintaan aiheuttavat kriittiset jäänsulatusliuosten konsentraatiot olivat yllättävän pieniä ja liuoksittain seuraavat: urea 1 %, natriumformaatti 1–2 % ja asetaatti myös 1–2 % [Ratvio, 2003].

Kirjallisuustutkimuksessa ei kalium- ja natriumformiaattien vaikutuksista jäänsulatusaineena betoniraudoitteisiin ei tutkimustuloksia löytynyt. kirjallisuustutkimuksen raportissa todettiin, että raudoitteidenkin kannalta merkittävää on, että silmämääräisten havaintojen mukaan ei kaliumformiaatti ole aiheuttanut vaurioita Raippaluodon sillan teräsrakenteisiin viiden talvikauden aikana.

Kirjallisuustutkimuksen yhteydessä tehtiin myös kyselytutkimus, johon pyydettiin vastauksia myös ulkomailta. Saksassa vuonna 1999 Leipzigin lentoasemalla tehdyn tutkimuksen, jossa myös kaliumformiaatti oli mukana, mukaan kaikki uudet jäänsulatusaineet vaurioittavat betonia. Pahimpia vaurioita aiheutti natriumasetaatti. Tulosten tulkinnan kannalta tuli ongelmaksi se, että tutkittava betonipinta oli jo aikaisemmin joutunut useiden eri jäänsulatusaineiden vaikutuksen alaiseksi useiden vuosien aikana. [Ratvio, 2003]

Kirjallisuustutkimuksen tulosten perusteella Tiehallinto teetti vastaavalla taholla vuonna 2007 kenttä- ja laboratoriotutkimuksen Raippaluodon sillan betonista ja siltarakenteista (Ratvio, 2007). Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli havainnoida mikroskooppitutkimuksien avulla, onko kaliumformiaattiliuoksen käyttö aiheuttanut betoniin havaittavaa rapautumaa Raippaluodon sillassa. Raippaluodon silta on Suomessa pitkäaikaisin kohde, jossa liukkaudentorjuntaan on käytetty kaliumformiaattia, jonka menekki on nykyisin noin 7 tonnia vuodessa. Kaliumformiaattia on käytetty kokeilun lisäksi viisi talvea syksystä 2002 alkaen. Liuos levitetään sillankannelle ajoradan keskilinjalla olevien suuttimien kautta. Sitä ennen liukkaudentorjuntaan käytettiin kalsiummagnesiumasetaattia. Jonkin verran myös perinteistä liukkaudentestoon käytettävää suolaa kulkeutuu sillalla ajoneuvojen mukana sekä tuulen/sumun mukana merestä [Ratvio, 2007].

Yleisesti rakenteeltaan tarkasteltu betoni on tiivistä, esim. karbonatisoituminen oli näytteissä edennyt rintamana maksimissaan kaksi millimetriä [Ratvio, 2007]

Tämän selvityksen ehkä merkittävin tulos Raippaluodon sillan tutkimuksesta oli, että "betonin kaliumformiaattipitoisuus on reunapalkin yläpinnan läheisyydessä selvästi korkeampi kuin syvemmällä betonissa. Kaliumformiaattia havaittiin kuitenkin kaikilla kolmella tutkitulla syvyysalueella. Vaikka reunapalkkien betoni on rakenteeltaan erittäin tiivistä, on yhdistettävä siis tunkeutunut havaittavia määriä ainakin raudoitustasoon saakka." Kaliumformiaatti siis tunkeutuu tiiviin siltabetonin sisään. Tosin betonin kaliumformiaattipitoisuudelle ei toistaiseksi ole määritetty yleisesti hyväksyttyjä raja-arvoja [Ratvio, 2007]. Tästä esitetään tutkimusraportissa esitetty alla oleva taulukko

Taulukko 5: Kaliumformiaattipitoisuudet siltabetonin poranäytteestä. Aine kulkeutuu tiiviin siltabetonin rakenteisiin.

Näyte	Syvyysalue	KFo-pitoisuus [mg/kg]
RS2B/0-15	0-15 mm pinnasta	570
RS2B/15-30	15-30 mm pinnasta	380
RS2B/30-45	30-45 mm pinnasta	330

Tutkimuksessa tehtiin kokeita betonilaatalle, raudoitteeseen ja kermieristykseen. Laattakokeen tuloksena oli, että 50 p-% kaliumformiaatti aiheutti vain hyvin vähäistä rapautumaa testatulle siltabetonille. Mutta kun kaliumformiaattia laimennettiin (5 ja 10 p-% liuos), aiheutti se merkittävää rapautumista vedellä tehtyyn laattakokeeseen verrattuna. Tutkimuksessa siis havaittiin vastaavaa kuin kanadalaisessa tutkimuksessa kiviainekselle ja TTY:n tutkimuksessa lentokonemetalleihin, eli laimea kaliumformiaattiliuos vaikuttaa merkittävästi haitallisemmin kuin väkevä liuos.

Kaliumformiaatin vaikutus raudoitteeseen oli kaikilla tutkituilla pitoisuuksilla vähäinen. Lisäksi kaliumformiaatti pehmensi siltakermiä niin, että sen venyvyys kylmässä parantui hieman. [Ratvio, 2007]

Tutkimusta tehtäessä Raippaluodon sillalta porattiin näytteitä elokuussa 2006. Tämän näytteenoton yhteydessä otettiin alla oleva kuva 9, josta nähdään, että kaliumformiaattisuihkun aiheuttamat jäljet asfaltissa näkyvät selvästi kuivallakin kesäkelillä.



Kuva 9: Raippaluodon sillan päällyste elokuussa 2006. Päällystessä on havaittavissa selvästi kosteita läikkiä, jotka ilmeisesti johtuvat kaliumformiaatista.

7 LABORATORIOKOKKEET

7.1 Yleistä

Korroosiotutkimuksissa pyritään selvittämään kahta asiaa: Tapahtuuko korroosiota tietyissä olosuhteissa ja kuinka nopeasti korroosio tapahtuu. Tämä vaatii sekä materiaalin että ympäristön ominaisuuksien selvittämistä. Korroosion todennäköisyydestä voidaan saada teoreettinen arvio laskelmien avulla. Kokeilla saadaan aina realistisempi arvio korroosion todennäköisyydestä, ja kokeet ovat ainoa tapa saada tietoa korroosionopeudesta. Yleiselle korroosiolle korroosionopeuden määrittäminen on mielekäästä kestoajan arvioinnin kannalta. Paikallisille korroosionmuodoille korroosionopeuden käyttö rakenteen kestoajan määrittämisessä on epävarmaa. Paikalliselle korroosiolle olisikin mielekkäämpää selvittää kokeellisesti korroosion esiintymisen todennäköisyys.

Sähkökemiallisissa mittauksissa materiaalin elektrodipotentiaali kuvaa korroosion todennäköisyyttä, korroosioreaktion virrantiheys kuvaa korroosion nopeutta ja sähkömäärä kuvaa korroosion määrää tietyssä ajassa. Useimmissa korroosiotapauksissa korroosiokenno on mikroskooppinen, eli selkeitä

anodi- ja katodialueita ei ole erotettavissa. Sähkökemialliset mittaukset tehdään sen tähden yleensä poikkeuttamalla tutkittavaa näytettä sen vakiotilasta, mittaamalla potentiaali- ja virtavasteet sekä ekstrapoloimalla mittaustulokset takaisin alkuperäiseen vakiotilaan. Sähkökemialliset mittausmenetelmät perustuvat tutkittavan näytteen potentiaalin tai virran hallittuun muuttamiseen, ja tästä seuraavan virta- tai potentiaalivasteen mittaamiseen. Mitattu virta aiheutuu näytteen ja liuoksen välillä tapahtuvista varauksensiirtoreaktioista. Pelkkä virran mittaaminen ei anna yksiselitteistä kuvaa sen aiheuttavasta reaktiosta, joten sähkökemiallisia mittauksia olisi tuettava muilla menetelmillä, kuten reaktiotuotteiden analysoinnilla.

7.2 Tutkimusmenetelmät

Korroosioilmiöiden tutkimuksessa mitataan tutkittavan työelektroodin potentiaalia ja sen läpi kulkeva virtaa. Työelektroodin potentiaali ja kennon läpi kulkeva virta kuvaavat aina kaikkien työelektrodilla tapahtuvien ilmiöiden yhteisvaikutusta. Korroosionopeuksien mittaaminen perustuu sähkökemiallisten reaktioiden kuluttamien virtojen mittaamiseen. Virran mittaamisen sijasta voidaan käyttää hyväksi muitakin suureita, joiden oletetaan riippuvan virrasta. Virtamittaukset tai muut vastaavat mittaukset antavat aina tuloksena mittaushetkellä vallinneen reaktionopeuden. Hetkellisen korroosionopeuden mittaamisella ei pystytä arvioimaan rakenteen käytön aikana korroosionopeudessa tapahtuneita muutoksia. Ainoastaan suorat fysikaaliset mittaukset, kuten painohäviön, oheneman tms. mittausta antavat todellisen kuvan jo tapahtuneesta korroosiosta.

Sähkökemiallisissa mittauksissa korroosionopeus riippuu virrantiheydestä Faradayn lain (1) mukaan.

$$n = \frac{m}{M} = \frac{I \cdot t}{z \cdot F}, \quad (1)$$

missä n = ainemäärä [mol]

m = massa [g]

M = moolimassa [g/mol]

z = elektronien määrä yksikköreaktiossa

I = virta [A]

t = aika [s]

F = Faradayn vakio [96500 C/mol]

Faradayn lakia sovellettaessa käytetään usein sähkökemiallista ekvivalenttia (ekv), joka kuvaa ainemäärän ja sähkömäärän välistä yhteyttä, yhtälö (2).

$$ekv = \frac{M}{zF} \cdot vakio, \quad (2)$$

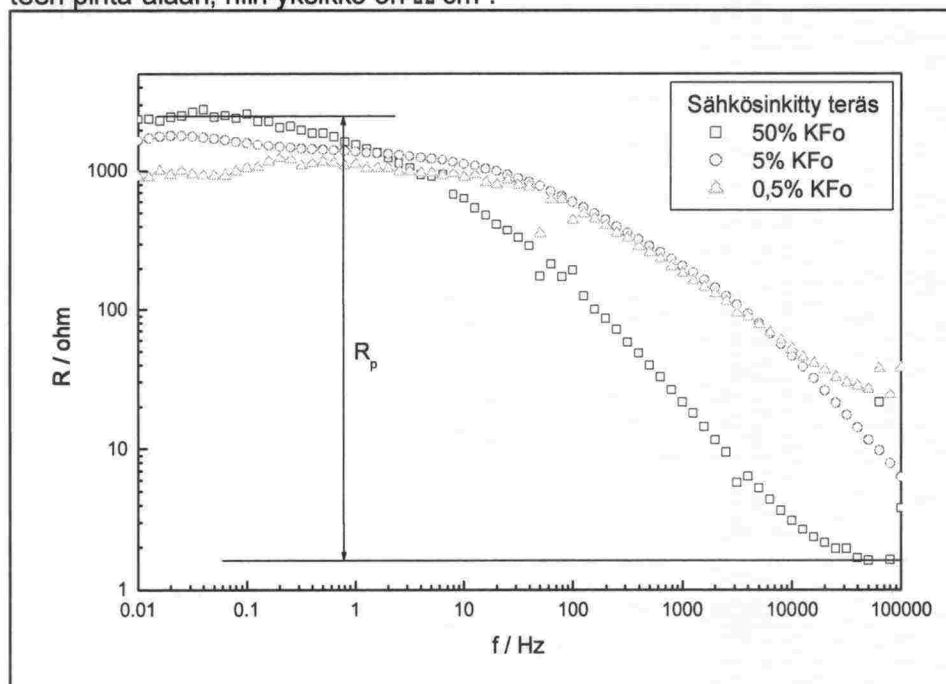
missä vakion arvolla muunnetaan ekvivalentti haluttuun yksikköön. Tyypillisesti tavanomaisilla käyttömetalleilla ekvivalentin arvo on luokkaa 1 g/Ah.

Nyrkkisääntönä on, että tavallisille käyttömetalleille korroosiovirrantiheys 1 mA/cm^2 vastaa noin 11–13 mm ohenemaa vuodessa tai painohäviötä 250–300 mg/m^2 päivässä.

Liuoksen johtokyky ei kaikissa tapauksissa ole kovin hyvä, joten korroosionopeus on pyrittävä mittaamaan riittävän usealla eri tavalla. Mahdollisia koemenetelmiä ovat esimerkiksi sähkökemiallinen impedanssispektroskopia, polarisaatiovastusmittaus ja Tafelin menetelmä. Impedanssispektroskopia ja polarisaatiovastuksen mittaus lineaarisella polarisaatiolla antavat tuloksen, joka on kääntäen verrannollinen korroosionopeuteen. Tafelin menetelmä antaa tuloksena korroosiovirrantiheyden, joka kuvaa suoraan korroosionopeutta. Mittausten pitäisi antaa tuloksena sama korroosionopeus.

7.2.1 Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia

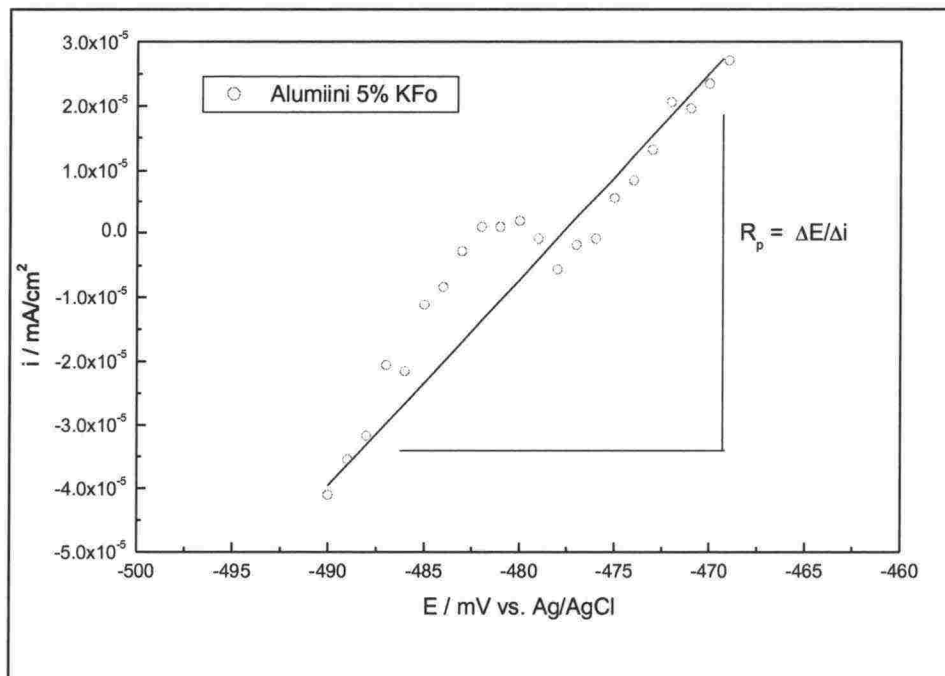
Impedanssimenetelmän etu on sen kyky mitata heikosti johtavissa liuoksissa. Impedanssimenetelmässä näyte on yleensä korroosio-*potentiaalis*sa. Näytteen potentiaalia poikkeutetaan vaihtojännitesignaalilla, jonka amplitudi on luokkaa 10–30 mV. Mittauksessa mitataan vaihtojännitteen ja vaihtovirran muutokset laajalla taajuusalueella (esimerkiksi 10 mHz – 100 kHz) ja lasketaan impedanssi laajennetun Ohmin lain mukaan. Eri taajuusalueilla impedanssispektristä voidaan tarkastella eri ilmiöiden vaikutusta. Tässä työssä tutkitaan vain polarisaatiovastusta. Kuvassa 10 on esitetty kaavakuva impedanssimittauksen tuloksesta. Mittauksen tulos on korkeimmilla ja matalimmilla taajuuksilla olevien vaakasuorien osuuksien erotus. Vaakasuorat alueet katsotaan kuvaajasta ja alueen vastusarvo lasketaan muutaman pisteen keskiarvona. Vaakasuorien alueiden erotus on polarisaatiovastus R_p ja se on kääntäen verrannollinen korroosiovirrantiheyteen. Impedanssispektristä lasketun polarisaatiovastuksen arvo on ohmeja tai kun se suhteutetaan näytteen pinta-alaan, niin yksikkö on $\Omega \cdot \text{cm}^2$.



Kuva 10: Esimerkki sähkökemiallisen impedanssispektroskopian mittaus tuloksesta.

7.2.2 Lineaarinen polarisaatio

Polarisaatiovastusmenetelmän etu on yksinkertainen laitteisto ja mittaus. Mittaus ei myöskään tuhoa tutkittavaa näytettä. Polarisaatiovastusmittauksen ongelma on se, että huonosti johtavissa liuoksissa menetelmä yliarvioi polarisaatiovastuksen arvon ja korroosionopeus tulee aliarvioitua. Kuvassa 11 on esimerkki polarisaatiovastusmittauksen tuloksesta. Polarisaatiovastus mitataan pienellä poikkeamalla korroosiopotentiaalin ympärillä, yleensä ± 10 mV. Polarisaatiovastus lasketaan sovittamalla suora mitattuihin (E,i) pisteisiin. Mittauksen yksiköt ovat yleensä mV ja mA/cm², joten polarisaatiovastuksen arvokin on valmiiksi pinta-alaan suhteutettu $\Omega \cdot \text{cm}^2$.



Kuva 11: Polarisaatiovastusmittauksen periaate.

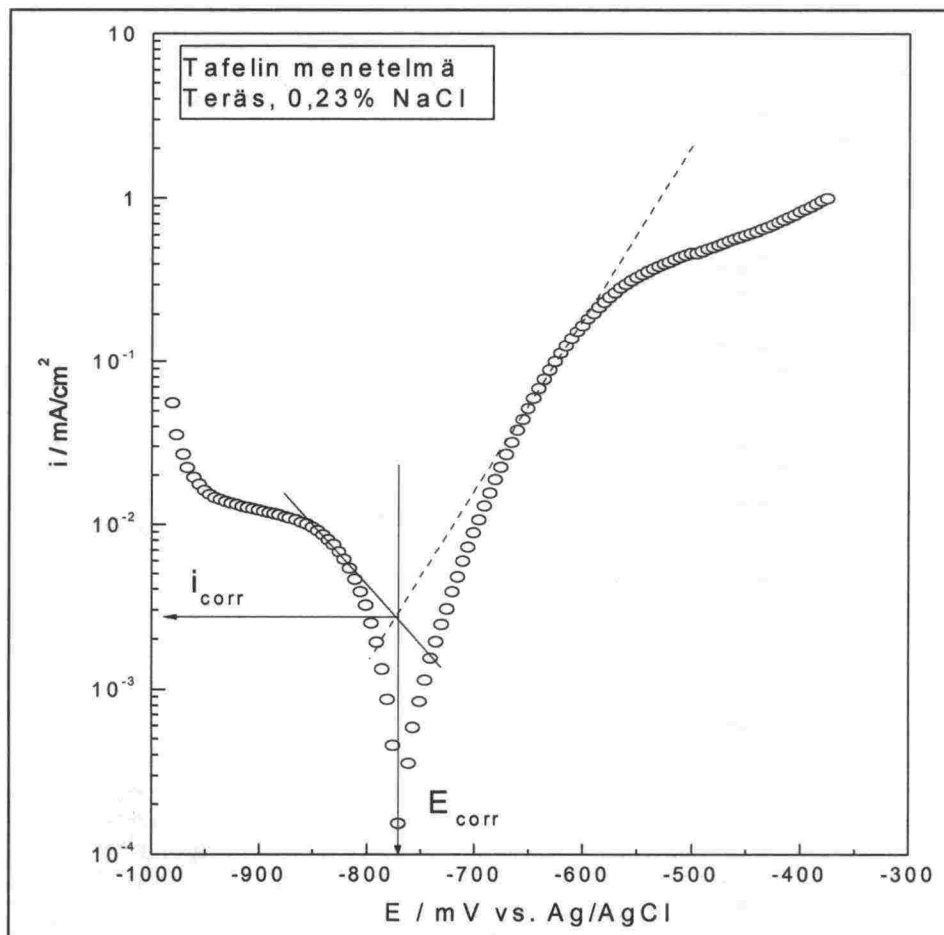
Polarisaatiovastus on elektrodipotentiaalin kasvun ja vastaavan virran kasvun välinen suhde. Korroosiovirran suuruus lasketaan polarisaatiovastuksesta yhtälön (3) avulla

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

Yhtälössä (1) i_{corr} on korroosiovirrantiheys [mA/cm²], b_a ja b_c ovat anodinen ja katodinen Tafelin kerroin [mV] ja R_p on polarisaatiovastus [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]. Tafelin kertoimet määritetään Tafelin suorien avulla. Kumpikin lukuarvo on positiivinen. Joskus on mahdollista löytää kirjallisuudesta omaa tutkimusta vastaavia B-kertoimien arvoja, joka koostuu itse asiassa juuri Tafelin kertoimista. Yhtälössä (3) käytetään joko impedanssimittauksella tai polarisaatiovastusmittauksella määritettyä polarisaatiovastuksen arvoa.

7.2.3 Tafelin menetelmä

Tafelin suorien määrittäminen on vanhin korroosiovirran määrittämiseen kehitetty menetelmä. Tafelin suorien avulla tapahtuva korroosiovirran määrittäminen perustuu Butler-Volmerin yhtälöön, joka esittää virrantiheyden yli potentiaalil funktiona. Tafelin suorat määritetään ajamalla näytteelle sekä anodinen että katodinen polarisaatiokäyrä ja ekstrapoloimalla kuvaajien lineaariset alueet korroosipotentialiin. Suorien leikkauspiste korroosipotentialissa ilmoittaa korroosiovirrantiheyden arvon. Tafelin menetelmän käyttö edellyttää, että potentiaalil muutos tasapainotilasta on riittävän suuri. Suuri potentiaalil muutos yleensä tuhoaa näytteen. Jos Tafelin suoran sovitus tehdään liian lähellä korroosipotentialia, sen kulmakerroin saa liian pieniä arvoja. Virta näyttää kasvavan todellisuutta voimakkaammin potentiaalil muuttuessa ja korroosionopeus tulee aliarvioitua. Jos systeemissä vaikuttaa merkittävä liuosvastus, eli ympäristö on huonosti johtava, polarisaatiokäyrä muuttuu "pyöreämmäksi". Polarisaatiokäyrästä voi olla hankalaa löytää lineaarista aluetta. Sovitettaessa Tafelin suoraa liuosvastuksen vääristämiin mittapisteisiin Tafelin suora saa liian suuren arvon ja korroosionopeus tulee yliarvioitua. Kuvassa 12 on esitetty Tafelin menetelmän esimerkkikuva. Kuvan 12 mittauksessa korroosiovirrantiheys on noin $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, mikä vastaa ohennemana noin $35 \mu\text{m}/\text{vuosi}$.



Kuva 12: Tafelin menetelmän periaatekuva.

7.3 Koemateriaalit

Tutkimuksessa mitattiin alumiini, kuparin, erilaisten terästen sekä erilaisten sinkkipinnoitteiden korroosiota. Tutkitut materiaalit on esitetty taulukossa 6. Kuparilevy on standardin SFS 2905 mukaista Cu-OF-kuparia, joka sisältää vähintään 99,95% Cu+Ag. Teräsnäyte on Työtehoseuran toimittamasta maalatusta palkista. Teräs oli hyvin niukasti hiiltä sisältävää ns. Bake Hardening -terästä. Ruostumaton teräs on tyyppiä 1.4306 (AISI 304L), eli niin sanottua "ruostumatonta terästä" ilman pistekorroosionkestävyyttä parantavaa molybdeeniseostusta. Sähkösinkitty teräslevy oli Työtehoseuran toimittama ja sen sinkkikerroksen paksuus oli alle 10 µm. DP 800 -teräslevyn toimitti Työtehoseura ja teräslevyn sinkkipinnoitteen paksuus oli alle 10 µm. DP 600 -näytteet toimitti Ruukin Hämeenlinnan tehdas. Galvannealed-pinnoitteen ja kuumasinkityn pinnoitteen kerrospaksuus oli 7 µm. Kuumasinkitty teräskaide on peräisin Porvoon Tolkkisista. Kaiteen iäksi arvioitiin 15...20 vuotta. Kokeisiin haluttiin ottaa näytteeksi vanhaa kaidetta, sillä suurin osa tiekaiteista on yli 10 vuotta vanhoja. Iän myötä kaiteen pinnalle on muodostunut suojaava kerros, jota ei poistettu. Näistä näytteistä sähkösinkitty ja kuumasinkitty DP 800 ja DP 600 -teräkset ovat keskenään verrattavissa. Galvannealed-pinnoitettu teräs sisältää 10 % rautaa, eikä se siksi ole samaa materiaalia kuin kuumasinkityn ohutlevyn sinkkikerros.

Taulukko 6: Koemateriaalit

Näytemateriaali	Koostumus	Toimittaja
Alumiini	6000-sarja (Al-Mg-Si)	Työtehoseura
Kupari	min. 99,95% Cu+Ag	
Teräs	Niukkaseosteinen, Bake Hardening	Työtehoseura
Ruostumaton teräs	1.4306 (18% Cr, 10% Ni)	
Sähkösinkitty teräs	<10 µm Zn-pinnoite	Työtehoseura
DP 800 teräs, kuumasinkitty	<10 µm Zn-pinnoite	Työtehoseura
DP 600 teräs, Galvannealed-pinnoitettu	7 µm Zn+Fe-pinnoite	Ruukki, Hämeenlinna
DP 600 teräs, kuumasinkitty	7 µm Zn-pinnoite	Ruukki, Hämeenlinna
Kuumasinkitty teräs-kaide		Tiehallinto, Porvoo

7.4 Koeympäristöt

Kokeissa käytettiin puhtaita NaCl- ja KCOOH-liuoksia sekä Outokummun kuparijäädyttimien korroosiotestaukseen kehittämää REP-liuosta (Road Environment Pollutants). REP-liuokseen lisättiin haluttu määrä kaliumformiaattia, yleensä 5 %. NaCl-liuokset valmistettiin liuottamalla tarvittava määrä suolaa tislattuun veteen. KCOOH-liuos toimitettiin 50 p-% liuoksena, jota laimennettiin haluttuun pitoisuuteen tislattulla vedellä. REP-liuos valmistettiin liuottamalla taulukon 7 mukaiset kemikaalit erikseen pieneen määrään vettä. Liuokset laimennettiin yhdessä neljäksi litraksi. Liuoksen pH säädettiin 1:2 laimennetulla suolahapolla arvoon 3,5. Liuoksen redox-potentiaali tarkistet-

tiin valmistuksen jälkeen, jotta se vastaisi arvoa noin +500 mV vs. SCE. Kloridipitoisuudeltaan REP-liuos vastaa 20,5 % NaCl-liuosta. Taulukossa 8 on esitetty koeliuoksille mitatut johtokyvyt ja pH:t.

Taulukko 7: REP-liuoksen koostumus.

Part 1	Part 2	Part 3
120 g NaCl 80 g CaCl ₂ 1.2 g NaNO ₃	1.2 g Na ₂ SO ₄	2.0 g Na ₂ SO ₃ 1.0 g NaNO ₂

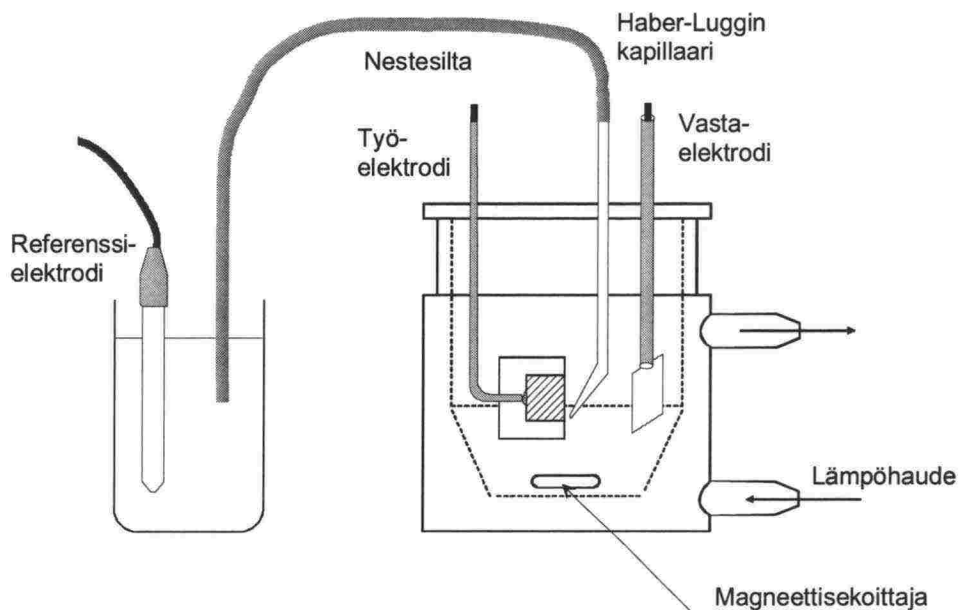
Taulukko 8: Kokeissa käytettyjen liuosten pH ja johtokyky. Tutkitun kaliumformiaatin pH oli varsin alhainen kaupallisiin tuotteisiin nähden. Puhtaan kaliumformiaatin toimitti Kemira Oyj.

Liuos	pH	Johtokyky (mS/cm)
23% NaCl	5,86	228
2,3% NaCl	5,70	37,6
0,23% NaCl	6,85	4,41
0,023% NaCl	6,61	0,47
50% KCOOH	8,66	266
5,0% KCOOH	7,31	72,0
0,5% KCOOH	7,00	8,60
0,05% KCOOH	7,05	0,92
REP	3,5	72,1
REP + 5% KCOOH	5,5	94,8

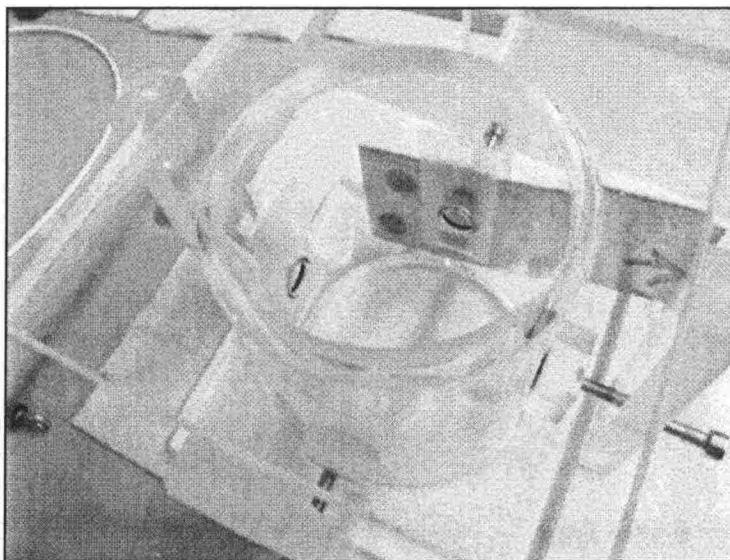
7.5 Koelaitteisto

Testikkenno koostui koeastiasta ja kolmesta elektrodista, työelektrodista, vastaelektrodista sekä Luggin kapillaarista josta on yhteys suolasillalla referenssielektrodiin. Luggin kapillaari erottaa kylläisen Ag/AgCl referenssielektroodin bulkkiuoksesta ja kapillaarin kärki on helppo asettaa lähelle näytettä potentiaalimittauksen virheiden pienentämiseksi. Kuvassa 13 on esitetty kolmielektrodikennon periaatekuva ja kuvassa 14 tutkimuksessa käytetty ns. tuoppikkenno. Tutkittavaa näytettä polarisoidaan potentiostaatin avulla. Polarisaatio muuttaa näytteen pinnan potentiaalia, jolloin pinnan läpi kulkee virtaa sähkökemiallisten reaktioiden seurauksena. Potentiostaatti mittaa jatkuvasti näytteen pinnan potentiaalia ja virtaa ja näistä pistepareista saa-

daan mittaustulos: impedanssispektri, polarisaatiovastusmittaus tai polarisaatiokäyrä Tafelin menetelmää varten.



Kuva 13: Kolmielektrodikennon periaatekuva.



Kuva 14: Kokeissa käytetty ns. tuoppikkenno.

Referenssielektrodina käytettiin Radiometer 201 Ag/AgCl –elektrodia. Mittalaitteistona on NF Electronics valmistamat NF 2000 –potentiostaatti ja NF 5050 –taajuusvasteanalyysointilaite. Taajuusvasteanalyysointilaitea käytettiin vain impedanssimittauksessa. Kokeet ajettiin järjestyksessä impedanssimittaus, polarisaatiovastusmittaus ja Tafelin suorien mittaus. Järjestys valittiin niin, että ne vaurioittavat näytettä mahdollisimman vähän. Yleensä samalle näyt-

teelle mitattiin impedanssispektri kaksi kertaa, polarisaatiovastus kolme-neljä kertaa ja lopuksi mitattiin polarisaatiokäyrä Tafelin suorien määrittämistä varten.

7.6 Tulokset

Kokeiden tulokset käsittävät korroosiokeiden avulla määritetyt korroosiopotentiaalit ja korroosionopeudet. Korroosiopotentiaaleja voidaan käyttää galvaanisen korroosion riskin arviointiin. Korroosionopeudet kuvaavat hetkellistä korroosionopeutta ja niiden avulla voidaan arvioida materiaalien yleistä syöpymistä. Korroosionopeuksien avulla voidaan verrata eri testiliuosten syövyttävyyttä. Korroosionopeuksien referenssitasona on 23 p-% NaCl-liuos. NaCl- ja KCOOH-liuosten syövyttävyyttä vertailtiin myös tarkastelemalla samalla tavalla laimennettuja liuoksia keskenään, siis 23 % NaCl ja 50 % KCOOH, 2,3 % NaCl ja 5 % KCOOH, jne.

7.6.1 Korroosiopotentiaalit

Korroosiopotentiaalit määritettiin Tafelin menetelmän koetuloksista koska näissä mittauksissa näytteet olivat ehtineet tasapainottua mahdollisimman pitkään.

Mitatut korroosiopotentiaalit Ag/AgCl-referenssielektrodin suhteen on esitetty taulukoissa 9 ja 10. Taulukossa 9 on esitetty kuparin, alumiinin, teräksen ja ruostumattoman teräksen korroosionopeudet. Taulukossa 10 on esitetty sinkittyjen materiaalien korroosionopeudet.

Korroosiopotentiaaleista käy ilmi, että sekä NaCl- että KCOOH-liuosta laimennettaessa korroosiopotentiaali muuttuu korkeammaksi

Tämä muutoksen suunta on samanlainen kaikilla tutkituilla materiaaleilla. Muutos johtuu siis todennäköisesti liuoksen ominaisuuksista. Sähkökemiallisen teorian mukaan potentiaalin muutos voi johtua joko metallin anodisen liukenemisreaktion hidastumisesta tai katodisen pelkistysreaktion voimistumisesta. Katodisen pelkistysreaktion voimistuminen todennäköisin syy on veteen liunneen hapen määrän kasvu.

Kuvassa 15 on esitetty yhteenveto korroosiopotentiaalien vaihteluväleistä NaCl- ja KCOOH-liuoksissa. Kuvassa on kullekin materiaalille esitetty suurin ja pienin korroosiopotentiaalinen arvo erikseen NaCl-liuoksissa ja KCOOH-liuoksissa. Korroosiopotentiaalien arvoista voidaan todeta, että passivoituvilla metalleilla, joita ovat ruostumaton teräs ja alumiini, korroosiopotentiaalien vaihteluvälit eroavat toisistaan selvästi. Sinkityillä teräslevyllä on myös selvästi suurempi vaihteluväli KCOOH-liuoksessa kuin NaCl-liuoksessa. Potentiaalien erilaiset vaihteluvälit selittyvät sillä, että passivoituvien metallien korroosionopeuksien ollessa passiivitilassa pieniä, pienikin korroosionopeuden muutos saa aikaan voimakkaan muutoksen korroosiopotentiaalissa. Toisaalta on muistettava se, että korroosiopotentiaalinen arvosta ei voida päätellä korroosionopeutta, vaan potentiaali ilmentää materiaalin alttiutta korroosiolle.

Taulukko 9: Alumiinin, kuparin, teräksen ja ruostumattoman teräksen korroosiopotentiaalit koeliuoksissa. Tulostaatimet, jotka ovat tyhjiä, johtuu siitä, että tutkimusta kullekin metallille tehtäessä katsottiin tarpeettomaksi jatkaa, sillä korroosionopeus ei muuttunut muissa konsentraatioissa.

Liuos	Alumiini	Kupari	Teräs	1.4306 RST
23% NaCl	-776	-358		-160
2,3% NaCl	-720	-220	-659	70
0,23% NaCl	-625	-120	-697	70
0,023% NaCl			-627	
50% KCOOH	-1105	-265		-113
5,0% KCOOH	-455	-90	-745	-30
0,5% KCOOH	-450	-15	-670	-30
0,05% KCOOH			-615	
REP	-742	-216	-661	
REP + 5% KCOOH	-730	-198	-664	

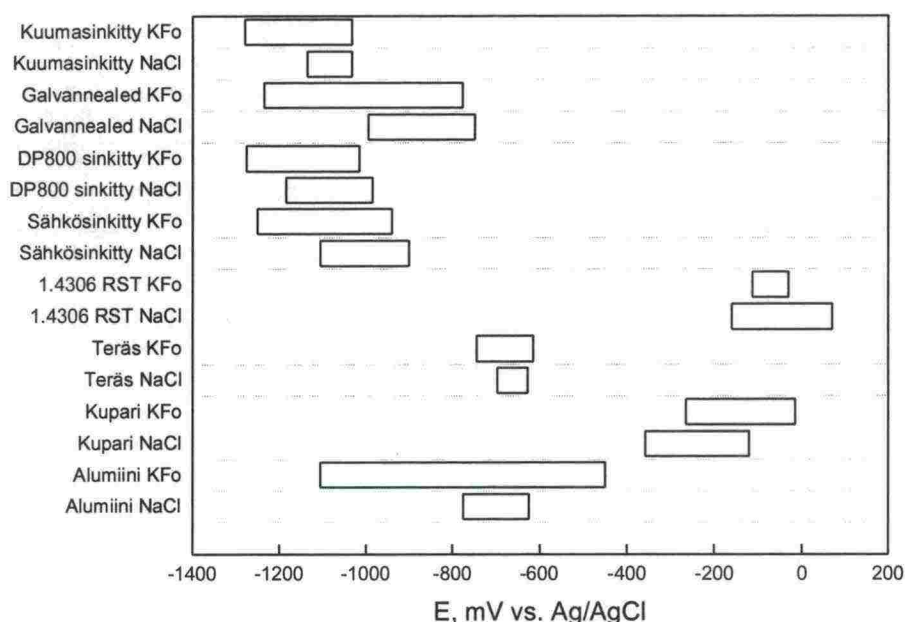
Taulukko 10: Sinkittyjen näytteiden korroosiopotentiaalit koeliuoksissa..

Liuos	Sähkösinkitty	DP800 sinkitty	DP600 Galvannealed	DP600 kuumasinkitty	Kuumasinkitty kaide
23% NaCl	-1105	-1185			
2,3% NaCl	-1050	-1085	-985	-1135	-1016
0,23% NaCl	-1025	-1025	-995	-1060	-936
0,023% NaCl	-901	-985	-749	-1033	
50% KFo	-1250	-1275	-1204	-1279	-1185
5,0% KFo	-1075	-1085	-1015	-1095	-990
0,5% KFo	-995	-1060	-1235	-1233	-747
0,05% KFo	-940	-1015	-777	-1033	-850
REP	-1038		-937	-1034	-950
REP + 5% KFo	-1028		-1006	-1019	-994

Kuvassa 15 on esitetty yhteenveto korroosiopotentiaalien vaihteluväleistä NaCl- ja KCOOH-liuoksissa. Kuvassa on kullekin materiaalille esitetty suurin ja pienin korroosiopotentiaalinen arvo erikseen NaCl-liuoksissa ja KCOOH-liuoksissa. Korroosiopotentiaalien arvoista voidaan todeta, että passivoituvilla metalleilla, ruostumaton teräs ja alumiini, korroosiopotentiaalien vaihteluvälit eri liuoksissa eroavat toisistaan selvästi. Sinkityillä teräslevyllä on myös selvästi suurempi vaihteluväli KCOOH-liuoksessa kuin NaCl-liuoksessa. Potentiaalierilaiset vaihteluvälit selittyvät sillä, että passivoituvien metallien korroosionopeuksien ollessa passiivitilassa pieniä, pienikin korroosionopeuden muutos saa aikaan voimakkaan muutoksen korroosiopotentiaalissa.

Toisaalta on muistettava se, että korroosiopotentiaalin arvosta ei voida päätellä korroosionopeutta.

Tarkasteltaessa mahdollista galvaanista korroosiota sinkitty pinnoite, teräs ja alumiini eivät muodosta suuria potentiaalieroja. Näiden metallien kesken galvaanisen korroosion todennäköisyys on pieni. Sinkki on kummassakin liuoksessa terästä epäjalompi, joten sinkki kykenee suojaamaan terästä uhrautumalla. Ruostumaton teräs ja kupari ovat selvästi jalompia kuin sinkki, teräs ja alumiini. Ruostumaton teräs ja kupari voivat aiheuttaa muiden metallien galvaanista korroosiota.



Kuva 15: Yhteenveto korroosiopotentiaalien vaihteluväleistä NaCl- ja KCOOH-liuoksissa. Vaihteluvälit ovat joidenkin yhdistelmien kohdalla verrattain suuret. Silti kaikilla metalleilla eri jäänsulatusaineiden vaihteluvälit ovat liikimain toistensa sisällä.

7.6.2 Korroosionopeudet

Näytteiden korroosionopeudet määritettiin laskemalla mittaustuloksista korroosiovirrantiheydet, jotka muunnettiin Faradayn lain (1) kautta ohenemaksi. Mittaustuloksissa karsittiin aluksi pois ne mahdolliset korroosiovirrantiheydet, jotka poikkesivat muista selvästi, eli kertaluokan verran tai enemmän. Jäljelle jääneistä korroosiovirroista laskettiin ohenemalle keskiarvo ja keskiarvon keskivirhe $\bar{x} \pm s/\sqrt{n}$ missä \bar{x} on mittausten keskiarvo, s mittausten keskihajonta ja n on mittausten lukumäärä.

Lasketut korroosionopeudet on esitetty taulukoissa 11 ja 12. Taulukossa 11 on esitetty kuparin, alumiinin, teräksen ja ruostumattoman teräksen korroosionopeudet. Taulukossa 12 on esitetty sinkittyjen materiaalien korroosionopeudet.

Taulukoissa 11 ja 12 esitetyjä korroosionopeuksia ei voi käyttää luotettavasti rakenteiden eliniän arviointiin, mutta niiden perusteella voidaan verrata eri ympäristöjen syövyttävyyttä. **Korroosionopeuksien vertailussa on pidettävä mielessä, että kertaluokalla kaksi toisistaan eroavat tulokset eivät poikkeaa merkittävästi, mutta kertaluokalla kymmenen ero on merkittävä.** Tällä tulkintaperiaatteella esimerkiksi kuparin korroosionopeus muuttuu merkittävästi kun NaCl-liuosta laimennetaan, mutta korroosionopeus ei muutu kun KCOOH-liuoksen väkevyys muuttuu.

Taulukko 11: Kuparin, alumiinin, teräksen ja ruostumattoman teräksen korroosionopeudet ($\mu\text{m}/\text{vuosi}$). Kaikkia kokeita ei tehty, sillä niiden tulokset eivät olisi tuoneet lisäarvoa tutkimuksen käytännön tulokseen (tulos ei olisi todennäköisesti ollut yli $100 \mu\text{m}/\text{vuosi}$).

Liuos	Alumiini	Kupari	Teräs	1.4306 RST
23% NaCl	2,8 \pm 0,1	55 \pm 13		3,0 \pm 1,0
2,3% NaCl	3,9 \pm 1,6	18 \pm 3,8	130 \pm 30	0,5 \pm 0,2
0,23% NaCl	3,8 \pm 1,5	6,4 \pm 0,2	110 \pm 20	0,4 \pm 0,1
0,023% NaCl			150 \pm 20	
50% KFo	3,0 \pm 2,0	5,2 \pm 2,7		0,3 \pm 0,1
5,0% KFo	1,8 \pm 0,6	8,3 \pm 4,4	42 \pm 5,4	0,4 \pm 0,2
0,5% KFo	2,8 \pm 0,7	3,9 \pm 0,7	110 \pm 40	0,2 \pm 0,1
0,05% KFo			130 \pm 20	
REP	210 \pm 110	270 \pm 150	320 \pm 90	
REP + 5% KFo	12 \pm 2,2	150 \pm 40	66 \pm 2,2	

Taulukko 12: Sinkittyjen materiaalien korroosionopeudet ($\mu\text{m}/\text{vuosi}$).

Liuos	Sähkösin-kitty	DP800 sin-kitty	DP600 Gal-vannealed	DP600 kuumasin-kitty	Kuumasin-kitty kaide
23% NaCl	16 \pm 3	40 \pm 8			
2,3% NaCl	56 \pm 20	79 \pm 20	160 \pm 30	82 \pm 30	33 \pm 7
0,23% NaCl	88 \pm 6	85 \pm 10	95 \pm 20	110 \pm 10	17 \pm 2
0,023% NaCl	130 \pm 10	51 \pm 10	35 \pm 5	170 \pm 40	
50% KFo	68 \pm 4	80 \pm 13	160 \pm 30	120 \pm 30	91 \pm 20
5,0% KFo	40 \pm 10	78 \pm 20	58 \pm 12	110 \pm 20	24 \pm 4
0,5% KFo	180 \pm 25	130 \pm 40	59 \pm 16	110 \pm 20	17 \pm 3
0,05% KFo	220 \pm 50	120 \pm 9	59 \pm 5	300 \pm 30	27 \pm 7
REP	1150 \pm 20		130 \pm 40	1520 \pm 180	12 \pm 1
REP + 5% KFo	340 \pm 50		130 \pm 14	130 \pm 14	25 \pm 10

Sähkökemialliset korroosionopeuden mittausmenetelmät ovat ensi sijassa nopeutettuja testimenetelmiä. Niiden perusteella voidaan tehdä alustavaa vertailua esimerkiksi eri materiaalien välillä tai tarkastella erilaisten ympäristöjen vaikutusta materiaaleihin. Koska kokeet ovat nopeutettuja kokeita ne antavat tuloksena hetkellisen korroosionopeuden, joka on pitkäaikaisen altistukseen verrattuna yleensä suurempi. Pitkäaikaisessa altistuksessa korroosionopeuden hidastuminen voi olla luonnon ilmastorasituksessa yhteen sadasosaan verrattuna lyhytaikaiseen kokeeseen. Upotusrasituksessa pitkäaikainen koe voi antaa 2-10 kertaa pienemmän korroosionopeuden kuin lyhytaikainen koe. Korroosionopeuksien erot johtuvat siitä, millainen reaktiotuotekerros kussakin ympäristössä metallin pinnalle muodostuu.

Tutkittujen materiaalien suhteellisia korroosionopeuksia on verrattu taulukoissa 13 ja 14. Taulukkoihin 13 ja 14 on laskettu materiaalien korroosionopeuksien suhde samoilla NaCl- ja KCOOH-laimennuksilla. Suhteet on laskettu siis pitoisuuksilla 23% NaCl ja 50% KCOOH, 2,3% NaCl ja 5% KCOOH jne. Kaikkia suhteita ei ole voitu laskea, koska osaa mittauksista ei tehty. Jos suhde on luokkaa 0,1 tai pienempi niin KCOOH-liuos on ollut merkittävästi NaCl-liuosta syövyttävämpää. Jos suhde on 10 tai enemmän niin NaCl-liuos on ollut merkittävästi KCOOH-liuosta syövyttävämpää.

Taulukko 13: Kuparin, alumiinin, teräksen ja ruostumattoman teräksen suhteelliset korroosionopeudet NaCl- ja KCOOH-liuoksissa. Korroosionopeuksien vertailussa on pidettävä mielessä, että kertaluokalla kaksi toisistaan eroavat tulokset eivät poikkea merkittävästi, mutta kertaluokalla kymmenen ero on merkittävä. Kuparin ja ruostumattoman teräksen osalta natriumkloridin korroosionopeus on merkittävästi suurempi kuin kaliumformiaatilla.

Liuos NaCl / KCOOH	Alumiini	Kupari	Teräs	1.4306 RST
23% NaCl % 50%KCOOH	0,9	10,6	---	9,6
2,3% NaCl 5% KCOOH	2,2	0,6	3,0	1,2
0,23% NaCl 0,5% KCOOH	1,3	1,6	1,0	2,2
0,023% NaCl 0,05% KCOOH	---	---	1,1	---

Taulukko 14: Sinkittyjen materiaalien suhteelliset korroosionopeudet NaCl- ja KCOOH-liuoksissa. Korroosionopeuksien vertailussa on pidettävä mielessä, että kertaluokalla kaksi toisistaan eroavat tulokset eivät poikkea merkittävästi, mutta kertaluokalla kymmenen ero on merkittävä. Tässä tapauksessa ero liuosten välillä ei ole merkittävä.

Liuos NaCl / KCOOH	Sähkösinkitty	DP800 sinkitty	DP600 Gal- vannealed	DP600 kuumasinkitty	Kuumasin- kitty kaide
23% NaCl % 50%KCOOH	0.2	0.5	---	---	---
2,3% NaCl 5% KCOOH	1.4	1.0	2.7	0.8	1.4
0,23% NaCl 0,5% KCOOH	0.5	0.6	1.6	0.9	1.0
0,023% NaCl 0,05% KCOOH	0.6	0.4	0.6	0.6	---

Alumiinin korroosio on vähäistä sekä NaCl- että KCOOH-liuoksissa, vain 2-4 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. Korroosio on voimakasta happamassa REP-liuoksessa mutta KCOOH-lisäys nostaa pH:ta niin paljon, että korroosionopeus hidastuu kymmenesosaan. **Alumiinille kaliumformiaatti ei näiden kokeiden perusteella ole natriumkloridia syövyttävämpää.**

Kuparin korroosionopeus hidastuu kun NaCl-liuoksen väkevyys pienenee. Korroosionopeus ei muuttunut, kun KCOOH-liuoksen väkevyys muuttui. Kuparin korroosionopeus oli välillä 6-55 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ NaCl-liuoksessa ja 4-8 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ KCOOH-liuoksessa. KCOOH-liuoksessa korroosionopeudet olivat pienempiä kuin NaCl-liuoksessa. REP-liuoksessa kuparin korroosionopeus on selvästi suurempi kuin kloridipitoisuudeltaan vastaavassa NaCl-liuoksessa. KCOOH-lisäys REP-liuokseen pienentää jonkin verran kuparin korroosionopeutta, mutta ei merkittävästi. **Kuparille kaliumformiaatti ei näiden kokeiden perusteella ole natriumkloridia syövyttävämpää.**

Teräksen korroosionopeus oli luokkaa 100-140 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ NaCl-liuoksessa liuoksen väkevyydellä ei ollut merkittävää vaikutusta. KCOOH-liuoksessa teräksen korroosionopeus kasvoi kun liuos oli laimeni: 5 % liuoksessa korroosionopeus oli 42 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ ja 0,05 % liuoksessa 130 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. Teräkselle väkevät KCOOH-liuokset ovat vähemmän syövyttäviä kuin NaCl-liuokset, mutta laimettaessa ne ovat yhtä syövyttäviä kuin NaCl-liuokset. Teräkselle REP-liuos sai aikaan kolme kertaa voimakkaamman korroosion kuin kloridipitoisuudeltaan vastaava 23 % NaCl-liuos ja KCOOH-lisäyksellä korroosionopeus laski 80 %. **Teräkselle kaliumformiaatti ei näiden kokeiden perusteella ole natriumkloridia syövyttävämpää.**

Ruostumattoman teräksen korroosionopeus on pieni, luokkaa 0,2-0,5 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ sekä NaCl- että KCOOH-liuoksissa. Poikkeuksena oli väkevin NaCl-liuos, jossa ruostumattoman teräksen korroosionopeus oli kymmenkertainen, 3 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$, mutta voimakkaamman korroosion todennäköisesti aiheuttanutta pistekorrosiota näytteessä ei havaittu. Ainoastaan väkevä NaCl-liuos syövytti ruostumatonta terästä, muuten NaCl- ja KCOOH-liuosten syö-

vyttävyydessä ei ollut eroja. **Ruostumattomalle teräkselle kumpikaan testattu jäänsulatusaine ei ole syövyttävää.**

Sinkkipinnoitteille sekä NaCl- että KCOOH-liuoksen laimeneminen sai yleensä aikaan korroosionopeuden kasvun. Sähkösinkityllä teräksellä NaCl-liuoksissa korroosionopeus oli 20–130 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ ja KCOOH-liuoksissa 70–220 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. Sähkösinkitylle teräkselle väkevin KCOOH-liuos oli selvästi syövyttävämpää kuin NaCl-liuos, muuten KCOOH-liuos oli hieman syövyttävämpää. Kuumasinkityille DP 800 ja DP 600 – ohutlevyille liuoksen laimeneminen yleensä kasvatti korroosionopeutta. Poikkeuksena DP 800 – näytteet, joille NaCl-liuoksen väkevyys ei vaikuttanut. Korroosionopeudet kuumasinkityille ohutlevyille olivat 40–170 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ NaCl-liuoksissa ja 80–300 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ KCOOH-liuoksissa. Kuumasinkitylle teräslevylle KCOOH-liuos on yleensä hieman syövyttävämpää kuin NaCl-liuos. Sinkityille pinnoitteille hapan REP-liuos aiheutti voimakasta korroosiotä, yli 1000 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. KCOOH-lisäyksellä liuoksen pH muuttui neutraalimmaksi ja korroosionopeudet laskivat 30–90 %:a. **Sinkitylle teräkselle kaliumformiaatti oli useissa tapauksissa hieman natriumkloridia syövyttävämpää.**

Galvannealed-pinnoitetun teräksen korroosionopeus pieneni sekä NaCl- että KCOOH-liuoksissa, kun liuoksen väkevyys pieneni. Korroosionopeudet Galvannealed-pinnoitetulle ohutlevylle olivat 35–160 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ NaCl-liuoksissa ja 60–160 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ KCOOH-liuoksissa. Väkevissä liuoksissa NaCl-liuos oli syövyttävämpää, mutta laimeissa liuoksissa KCOOH-liuos oli syövyttävämpää. REP-liuoksessa korroosio oli voimakkaampaa kuin väkevimmässä testatussa NaCl-liuoksessa, mutta merkittävästi pienempää kuin sinkittyjen pinnoitteiden korroosio. KCOOH-lisäys ei merkittävästi pienentänyt korroosionopeutta. **Galvannealed-pinnoitetulle teräkselle kaliumformiaatti ei näiden kokeiden perusteella ole natriumkloridia syövyttävämpää.**

Kuumasinkityn kaiteen pinnassa oli vuosien mittaan muodostunut suojaava reaktiotuotekerros, jota ei poistettu. Täten näytteen oletettiin edustavan tiellä valmiiksi ollutta kaidetta. Kaiteen korroosionopeus NaCl-liuoksessa oli luokkaa 20–30 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. Korroosionopeus laimeissa KCOOH-liuoksissa oli 20–30 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ mutta 90 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ 50% liuoksessa. NaCl- ja KCOOH-liuoksilla ei ollut merkittävää eroa syövyttävyydessä. REP-liuoksella ei ollut korroosiotä kiihdyttävää vaikutusta toisin kuin muilla sinkkinäytteillä johtuen ilmeisesti suojaavasta reaktiotuotekerroksesta. **Kuumasinkitylle, jo tieolosuhteille altistuneelle kaiteelle kaliumformiaatti ei näiden kokeiden perusteella ole natriumkloridia syövyttävämpää.**

Verrattuna väkevimpään testattuun 23% NaCl-liuokseen eri vahvuiset kaliumformiaattiliuokset olivat syövyttävämpiä lähinnä sinkkipinnoitteille. Alumiinille, kuparille ja teräksille ja galvannealed-pinnoitteelle formiaattiliuoksen syövyttävyys oli sama tai pienempi kuin 23% NaCl-liuoksen. Sinkityille pinnoitteille korroosio oli 23% NaCl-liuokseen verrattuna sitä voimakkaampaa mitä laimeampaa oli formiaattiliuos.

7.7 Tulosten käytännön merkittävyys

Ajoneuvojen ja tierakenteiden korroosio on luonteeltaan ilmastollista korroosiotä, jonka voimakkuus riippuu pinnan märkänäolajasta sekä pinnalle

muodostuvan nestefilmin koostumuksesta. Ilmastolliseen korroosioon liittyvän ympäristön syövyttävyyden arvioimista varten käytetään standardin ISO 9223 mukaista ilmaston rasisitusluokitusta. Siinä ilmastokorroosio on jaettu luokkiin C1...C5, joista C1 vastaa erittäin lievää ja C5 erittäin ankaraa korroosiorasitusta. Luokka C1 esiintyy vain sisätiloissa. Luokkaa C2 kuvataan "Ilmatilat, joissa epäpuhtauksien määrä on alhainen. Enimmäkseen maaseutualueita" ja luokkaa C5 "Teollisuusalueet, joilla kosteus on korkea ja ilmatila on syövyttävä" sekä "Rannikkoalueet ja rannikon ulkopuoliset alueet, joilla suolapitoisuus on korkea". Suomessa kysymykseen tulevat yleensä luokat C2, C3 ja C4. Arvioiden mukaan Helsingin syövyttävyydsluokka on C3-C4, kun taas sisämaassa luokka on yleensä C2-C3 [Kaunisto, 1994]. Tiesuolan käyttö voi hyvinkin muuttaa paikalliset olosuhteet luokkaa C5 vastaaviksi.

VTT:n tutkimuksen mukaan, jossa selvitettiin metallien ilmastollista korroosiota, teräs syöpyy Suomessa maaseutuilmastossa noin 10 µm/vuosi ja kaupunkiympäristössä noin 15–25 µm/vuosi. Sinkki syöpyy Suomessa maaseudulla nopeudella noin 0,5 µm/vuosi ja kaupunki-ilmastossa 0,7–2 µm/vuosi. Kuparin korroosionopeus Suomessa maaseudulla oli 0,5–0,7 µm/vuosi ja kaupunki-ilmastossa 0,5–0,9 µm/vuosi. Alumiinin ilmastollinen korroosio on niin vähäistä, että painohäviömittauksien käyttäminen ei ollut järkevää (kuten on esitetty taulukossa 15). [Kaunisto, 1994]

Alumiinin korroosionopeus tutkituissa NaCl- ja KCOOH-liuoksissa oli 2–4 µm/vuosi, mikä on suurempi kuin ilmastollisen korroosion rasisitusluokassa C3, mutta samaa suuruusluokkaa kuin Suomen kaupunki-ilmastossa mitattu. Pitkäaikaisissa upotuskokeissa Suomenlahden merivedessä (noin 5 p-% NaCl) seostamattoman alumiinin korroosionopeudeksi on mitattu 3–9 µm/vuosi [Aromaa, 2004]. Tässä tutkimuksessa mitattu alumiinin korroosionopeus on siis hieman suurempi kuin Suomen kaupunki-ilmastossa mitattu ja hieman pienempi kuin laimeassa murtovedessä mitattu.

Taulukko 15: Korroosionopeudet ensimmäisen altistusvuoden jälkeen (µm/vuosi).
[ISO 9224, Kaunisto, 1994]

Syövyttävyyds- luokka	Metallin korroosionopeus				
	Yksikkö	Rakenneteräs	Sinkki	Kupari	Alumiini
C1	$g/(m^2 \cdot a)$ µm/a	0 - 10 0 - 1,3	0 - 0,7 0 - 0,1	0 - 0,9 0 - 0,1	merkityksetön
C2	$g/(m^2 \cdot a)$ µm/a	10 - 200 1,3 - 25	0,7 - 5 0,1 - 0,7	0,9 - 5 0,1 - 0,6	0 - 0,6 ≤0,025
C3	$g/(m^2 \cdot a)$ µm/a	200 - 400 25 - 50	5 - 15 0,7 - 2,1	5 - 12 0,6 - 1,3	0,6 - 2 0,025 - 0,2
C4	$g/(m^2 \cdot a)$ µm/a	400 - 650 50 - 80	15 - 30 2,1 - 4,2	12 - 25 1,3 - 2,8	2 - 5 paikallista
C5	$g/(m^2 \cdot a)$ µm/a	650 - 150 80 - 200	30 - 60 4,2 - 8,4	25 - 50 2,8 - 5,6	5 - 10 paikallista

Kuparin korroosionopeus NaCl-liuoksessa on niin suuri, että se ei sovi ilmastollisen korroosion luokkiin. Kuparin korroosionopeus KCOOH-liuoksissa

vastaa luokan C5, hyvin ankarat teollisuus- ja rannikko-olosuhteet, ylärajaa. Suomenlahden murtovedessä kuparin korroosionopeus on ollut 2-5 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ [Aromaa, 2004]. Tässä tutkimuksessa mitatut kuparin korroosionopeudet olivat NaCl-liuoksissa selvästi suurempia kuin luonnollisissa olosuhteissa tapahtuva korroosio mutta KCOOH-liuoksissa korroosionopeudet vastaavat luonnon olosuhteissa tapahtuvaa korroosiota.

Tässä tutkimuksessa mitatut teräksen korroosionopeudet vastaavat ilmastollisen korroosion rasisitusluokkia C4 ja C5, eli ankarat tai hyvin ankarat olosuhteet. Suomenlahden vedessä mitatut seostamattoman teräksen korroosionopeudet ovat olleet 110–130 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ [Aromaa, 2004]. Tässä tutkimuksessa mitatut teräksen korroosionopeudet vastaavat siis ankaran ilmastorasituksen tai laimean meriveden aikaansaamaa korroosiota.

Sinkittyjen pinnoitteiden korroosio oli tässä tutkimuksessa kummallakin jäänsulatusaineliuksella uusilla näytteillä luokkaa 100...300 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ ja vanhalta kaiteella pääasiallisesti alle 50 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$. Sinkittyjen näytteiden korroosionopeudet olivat suurempia kuin ilmastollisen korroosion rasisitusluokassa C5. Suomenlahden vedessä mitatut korroosionopeudet ovat olleet sinkille 40-60 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ ja kuumasinkitylle pinnoitteelle noin 20 $\mu\text{m}/\text{vuosi}$ [Aromaa, 2004]. Tässä tutkimuksessa mitatut korroosionopeudet olivat selvästi suurempia kuin ilmastossa normaalisti tapahtuva korroosio tai Suomenlahden merivedessä tapahtuva korroosio. Sinkin suuri korroosionopeus voi selittyä sillä, että sen pintaan ei ole päässyt muodostumaan suojaavaa karbonaattikerrosta [Kaunisto, 1994].

8 PÄÄTELMÄT

Tässä tutkimuksessa pyrittiin selvittämään tiesuoloille vaihtoehtoisen liukkaudentorjunta-aineen, kaliumformiaatin korroosiovaikutuksia. Kaliumformiaatin on Suomen Ympäristökeskuksen tutkimuksissa todettu hajoavan ennen kulkeutumista pohjaveteen, jolloin arvokkaat pohjavesiesiintymät eivät pilaantuisi teiden liukkaudentorjunnan vaikutuksesta.

Tutkimuksessa tehtiin kirjallisuusselvitys, jossa etsittiin kansainvälisiä tuloksia kaliumformiaatin korroosiovaikutuksista. Tätä tutkimusta vastaavia selvityksiä ei maailmalta löydetty. Lähimmäksi aiheeksi havaittiin kaliumformiaatin käyttömahdollisuuksien selvittäminen esimerkiksi jääkaappien jäähdytinlaitteistoissa.

Ilmavoimien Tampereen Teknillisessä Yliopistossa (TTY) teettämässä laajassa tutkimuksessa on selvitetty lentokentillä käytettävien kaupallisten kaliumformiaattituotteiden korroosiovaikutuksia lentokonemateriaaleihin. Mainitussa tutkimuksessa havaittiin, että mikään käytössä oleva formiaattipohjainen tuote ei sovellu kaikkien lentokonemateriaalien kanssa käytettäväksi. Päätelmänä olikin, että formiaatteja (tai asettaatteja, eli etikkahapon suoloja) ei turvallisuussyistä olisi hyvä käyttää niillä kentillä, joilla Ilmavoimien lentokalusto toimii. Osittain näistä tuloksista johtuen Tiehallinto päätti teettää vastaavan tutkimuksen ajoneuvo- ja tielaitteiden materiaaleille.

Ajoneuvojen koritekniikkaa on kehitetty autotuotannon, törmäysturvallisuuden ja polttoaineen kulutuksen ehdoilla. Tästä syystä ajoneuvojen koritekniiset materiaalit ovat jäykistyneet ja keventyneet (AHSS-materiaalit ja

kevytmetallit). Ne voivat olla jopa erilaisia komposiittimateriaaleja. Lisäksi nykyisissä ajoneuvoissa voi olla erilaisia materiaaleja kiinnitettynä toisiinsa; ruuvattuna, hitsattuna, nitattuna tai juotettuna toisiinsa, mikä altistaa erityisesti galvaaniselle korroosiolle. Osien rajapinnat ja kiinnityselementit pinnoitteineen ovat silloin erityisasemassa. Uudet moninaiset erikoislujuusmateriaalit ja uudenlaiset tuotantotekniikat ovat tulleet autotekniikkaan selkeästi jäädäkseen. Erilaisia entistä ohuempien teräslevyjen esipinnoitteita käytetään, mutta ei kuitenkaan vielä kaikissa automerkeissä. Osa autonvalmistajista luottaa nykyaikaiseen maaliperustaiseen pinnoitustekniikkaan, osa taas erilaisiin sinkkipohjaisiin esipinnoitteisiin.

Uusimpana käyttöön otetuissa korin turvarakenteiden ultralujissa karkaisuissa osissa ei voida sinkkiperustaisia esipinnoitteita edes käyttää. Niiden pinnoitteeksi on tulossa AISi (alumiini-pii) pinnoite, jonka yksi kaupallinen tuotenimi on USIBOR. Myös teiden kunnossapidolle sekä autojen huolto- ja korjaamotoiminnoille tulee aivan uudenlaisia paineita ja vaatimuksia. Erilaisen liittämiseen, eristämiseen ja tiivistämiseen käytettyjen ympäristöystävällisten kemian tuotteiden reagointi kosteuteen ja erilaisiin liuoksiin/liuottimiin, sekä erilaisiin materiaaleihin, on melkoisen monimuotoinen ja vaikeasti hallittavissa oleva kokonaisuus. Esimerkiksi alumiini- ja teräsosa voidaan yhdistää toisiinsa ruostumattomalla teräsniitillä, jolloin syntyy kolme eri galvaanisen korroosion mahdollista materiaaliyhdistelmää. Galvaanista korroosiota ei tässä tutkimuksessa selvitetty, koska vaihtoehtoisia materiaaliyhdistelmiä on valtava määrä. Auton alustassa äänieristys ja kiveniskusojaus hoidetaan usein erilaisilla ruuvikiinnitteillä muovipaneeleilla. Autojen helppo kierrätettävyys ohjaa nykyisin myös autojen rakennesuunnittelua.

Ruotsin VTI:n teiden talvihoidon vaikutustutkimuksen [Öberg, 2006] huolestuttavin tulos oli, että sähkökomponenttien korroosion ja muiden ongelmien odotettiin olevan seuraava merkittävä ongelmakohta tulevaisuudessa. Elektroniikan komponentteja ja ohjainlaitteita käytetään verkottuneissa nykyajoneuvoissa hyvin yleisesti ohjaamassa muita sähkötekniisiä komponentteja ja mekaanisia toimilaitteita (Mekatronikka). Tästä päätelmänä voidaan todeta, ettei ajoneuvotekniikan kehityksessä ole otettu huomioon liukkaudentorjunta-aineiden korroosiovaikutuksia, vaan ne on pikemminkin täysin unohdettu.

Sähkölaitteiden ongelmaa selvitettiin TTY:n tutkimuksessa, jossa havaittiin kaliumformiaatin kulkeutuvan hyvin tiivistetyn sähkölaitteen sisään ja aiheuttavan oikosulun. Vastaavaa ei tapahtunut toisen lentokentällä käytössä olevan huomattavasti vähemmän sähköä johtavan jäänsulatusaineen kanssa.

Laboratoriossa tehtyjen kokeiden tulokset osoittavat kaikille materiaaleille, että kaliumformiaatin korroosionopeudet ajoneuvoissa ja tielaitteissa käytettävillä metalleilla eivät eroa merkittävästi natriumkloridin korroosionopeuksista. Vain sinkityn teräksen osalta kaliumformiaatin korroosionopeus oli suurempi kuin natriumkloridin.

Kokeet osoittivat että molemmat aineet aiheuttavat korroosiota. Kuparille natriumkloridi oli merkittävästi syövyttävämpää kuin kaliumformiaatti. Korroosionopeudelle ei ole osoitettavissa raja-arvoja, mutta tulosten merkityksellisyyttä verrataan ilmastolliseen rasitukseen. Laboratoriokokeissa mitatut korroosionopeudet vastaavat alumiinille ja teräkselle ilmastollisen korroosion tai meriveden aikaansaamaa korroosiota. Kuparille ja sinkityille pinnoitteille korroosionopeudet olivat suurempia kuin luonnon ympäristöissä on mitattu.

Tämä ei ole huolestuttavaa, sillä laboratoriokokeet on tehty liuoksissa ja lyhytaikaisilla kokeilla on taipumus antaa tuloksena hetkellinen korroosionopeus, joka on pitkäaikaista rasitusta suurempi. Ajoneuvoissa ja tielaitteissa jäänsulatusaineet vaikuttavat vain osan aikaa, jolloin todellinen korroosionopeus on laboratoriokokeita pienempi. **Kylmissä oloissa, kuten talvella, korroosionopeudet ovat hyvin todennäköisesti nyt saatuja pienempiä,** sillä laboratoriokokeet tehtiin huoneenlämmössä.

Korroosionopeudet on suhteutettava rakenteen suunniteltuun käyttöikään ja käytettyihin ainesvahvuuksiin. Joissakin tapauksissa tämäkään ei kuvaa korroosion mahdollisesti aiheuttamien ongelmien voimakkuutta tai todennäköisyyttä. Esimerkiksi kuparin korroosio voi aiheuttaa pienelläkin ohenemalla niin eristävän reaktiotuotekerroksen, että se haittaa sähkölaitteiden toimintaa.

Tässä tutkimuksessa käytettiin laboratoriokokeissa vain puhdasta kaliumformiaattia. Kaliumformiaattipohjaisiin tuotteisiin on lisätty 1...5 % korroosionestoinhibiittoria. Tästä syystä tuotteen kokonaiskorroosiovaikutus on todennäköisesti nyt testattua puhtaan kaliumformiaatin korroosiovaikutusta pienempi.

Pohjavesien kannalta puhdas kaliumformiaatti on vähemmän haitallinen aine kuin inhibiittejä sisältävät tuotteet. Myös MIDAS-tutkimuksessa tutkittiin puhdasta kaliumformiaattia, joten julkista tietoa siitä, miten nämä lisäaineet vaikuttavat pohjaveteen ja muuhun tieympäristöön ei ole. Tästä syystä ainevalmistajien tulisi tiedottaa kunkin tuotteensa lisäaineista ja niiden ympäristövaikutuksista. Selkein tulos lisäaineiden ympäristövaikutuksista saataisiin julkisessa tutkimuksessa. Lisäaineiden selvitystä vaikeuttaa se, että lähes mikä tahansa epäorgaaninen tai orgaaninen aine, joka alentaa korroosiovaikutusta, voi toimia korroosioinhibiittinä tuotteessa. Tästä syystä puhdasta ainetta tulisi aina suosia, sillä sen haittavaikutusten määrä on aina lisäaineistettua tuotetta pienempi.

LÄHDEVIITTEET

Abelev E. et al. Enhanced copper surface protection in aqueous solutions containing short-chain alkanolic acid potassium salts. *Langmuir* 2007. s. 11281-11288. American Chemical Society. 2007. USA.

Advisory. Deicing fluid containing potassium formate. Airport Safety and Operations Division. AAS-300. Federal Aviation Administration. No. 01-04. Washington. USA. 2001.

Alatypö V. Lentokenttien jäänsulatusaineet. Diplomityö. Teknillinen Korkeakoulu. Tietekniikan laboratorio. 130 s. Espoo. 2004.

Aromaa J. et al. Corrosion prevention in cold brackish water. In: Cabot Julia, P-L.; Brillas Coso, E. (eds.), *Trends in electrochemistry and corrosion at the beginning of the 21st century*. Universitat de Barcelona, s. 823-844. 2004.

Attrup P. Brug af tømidler på Storebælt. Lehtiartikkeli *Dansk Vejtidskrift*. 3 s. 10/2004. Tanska. 2004.

Fay L. et al. Performance and Impact of current De-icing and Anti-icing Products: User perspective versus Experimental Data. 87th Annual meeting of the TRB. 13.-17.1.2008. Washington. USA. 2008.

Hillerns F. Thermophysical properties and corrosion behaviour of secondary coolants. ASHRAE Winter Meeting. Atlanta. 2001.

Hellstén P. et al. Kaliumformiaatin hajoaminen maaperässä ja pohjavedessä. MIDAS-loppuraportti. SY 675. Suomen Ympäristökeskus. 2004.

Hellstén P. et al. Vaihtoehtoisten liukkaudentorjunta-aineiden kemialliset reaktiot pohjaveteen kulkeutumisessa. SY 515. Suomen Ympäristökeskus. 2001.

Hengartner Rolf. Kunnossapitopäällikkö. Zürichin lentokenttä Unique Sveitsissä. Sähköpostiviesti Ville Alatypölle 3.4.2008.

ISO 9223 ja 9224. Metallien ilmastollinen korroosio – ohjeavrot syövyttävyyssluokkiin. ISO. 1992.

Kaunisto T. Metallien ilmastollinen korroosio. VTT:n tiedotteita 1582. VTT. Espoo. 1994.

Kemira. Freeziumin käyttöturvallisuustiedote. 587/4.0/FIN/FIN. 16.10.003. Kemira.

Kivelä H. et al. Vaihtoehtoiset tiesuolat maistuvat vasta korkeina pitoisuuksina. Lehtiartikkeli. *Vesitalous* 1/2003. s. 18-21. 2003.

Kuokkala V-T. Uusien jäänsulatusaineiden vaikutus lentokonemateriaalien korroosioon. Loppuraportti. Materiaaliopin laitos Tampereen Teknillinen Yliopisto. Tampere. 2006. Myös MATINE

Mustalahti P. Tiesuolan vaikutukset auton jarruihin. Tiehallinnon selvityksiä 72/2001. TIEH 3200718. Helsinki 2001.

NCHRP. Guidelines for the Selection of Snow and Ice Control Materials to Mitigate Environmental Impacts. National cooperative highway research program. Report 577. Transportation research board (TRB). ISBN 978-0-309-09880-9. Washington. USA. 2007.

Ratvio J. Kalium- ja natriumformiaatin vaikutus betonin säilyvyyteen - kirjallisuus- ja kyselytutkimus. Tutkimusselostus A-1382M1. Contesta Oy. 26.5.2003. Vantaa.

Ratvio J. Kaliumformiaatin vaikutus siltarakenteiden säilyvyyteen. Tutkimus- selostus A-8522M1. Contesta Oy. 31.1.2007. Vantaa.

Shi X. Impact of Airport Pavement Deicing Products on Aircraft and Airfield Infrastructure. ACRP Synthesis 6. Transport Research Board. Washington. USA. 2008.

Vestola E., et al. Kalsiumkloridin sivuvaikutukset. Tiehallinnon selvityksiä 38/2006. ISBN 951-803-769-8. Tiehallinto. Helsinki. 2006.

Tomashov, N., Development of the Electrochemical Theory of Metallic Corrosion. Corrosion 20(1964) 1, s. 7-14.

Öberg G. The Winter Model. Vehicle corrosion of winter road salt usage – state-of-the-art. Notat 24-2006. VTI. Ruotsi 2006.

ISSN 1459-1553
ISBN 978-952-221-134-7
TIEH 3201111-v